ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



178. BAND HEFT 3 FEBRUAR 1937

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Walther Krauss und *Mario Saracini*, Der Mechanismus der Reaktion von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. III. Bildungsgeschwindigkeit von Nitrosylchlorid. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 21. 12. 36.)

T. Erdey-Grúz, und *R. F. Kardos*, Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle. II. Wachstum von Silberkristallen aus geschmolzenen Salzen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 12. 36.)

T. Erdey-Grúz und *E. Frankl*, Über das elektrolytische Wachstum von Metallkristallen. III. Wachstum von Kupferkristallen aus wässerigen Lösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 12. 36.)

Edmund Schjånberg, Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger Pentensäureester. (Eingegangen am 23. 12. 36.)

Gustaf Holst, Beitrag zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale. III. Über Beziehungen zwischen Redoxpotentialen und Reaktionsgeschwindigkeit. (Eingegangen am 29. 12. 36.)

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. X[1]).

Von

A. Stern und H. Molvig.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 36.)

Es wurde die durch die Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung des Chlorinsystems hervorgerufene Veränderung der Lichtabsorption an Hand der Absorptionsspektren der entsprechenden Derivate näher untersucht. Es zeigte sich, daß im Absorptionsspektrum der Meso-chlorine eine neue Bande zu beobachten ist, welche der Rotbande der Absorptionsspektren der zugrunde liegenden Porphyrine zugehört. Auf Grund des Vergleiches des Absorptionsspektrums des Pyrroporphyrins mit dem des Meso-pyrrochlorins konnte eine neue Bandenzuordnung getroffen werden, welche allgemein für die Spektren der Körper des Chlorin- bzw. Phorbinsystems und die der Körper des entsprechenden Porphinsystems gilt. Aus der Ähnlichkeit der Spektren der Porphyrine und der der Meso-chlorine kann geschlossen werden, daß Pyrroleninkern und „Dihydrokern" des Chlorinsystems sich gegenüberliegen (I und III). Die große Ähnlichkeit der Spektren der Kupfersalze der Meso-chlorine und der der entsprechenden freien Porphyrine ist in dieser Hinsicht besonders hervorzuheben und für die neue Bandenzuordnung ebenfalls beweisend.

Die Absorptionsspektren der Chlorine und Meso-chlorine in salzsaurer Lösung haben im Sichtbaren vier Banden. Diese konnten sowohl den Banden der Spektren der zugehörigen salzsauren Porphyrine sowie den entsprechenden der Chlorine, bzw. Meso-chlorine in neutralem Medium zugeordnet werden. Auf Grund dieser Zuordnung ergibt sich, daß bei den Meso-chlorinen Salzbildung an beiden gegenüberliegenden Stickstoffatomen des Pyrroleninkerns I und Pyrrolinkerns III stattgefunden hat.

In einer früheren Mitteilung[2]) haben wir die Veränderung der Lichtabsorption einiger Körper, denen das Phorbin- bzw. das Chlorinsystem[3]) zugrunde liegt, beschrieben, die durch Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung dieser Systeme verursacht wird. Wir stellten fest, daß die Absorptionsspektren der so entstehenden Meso-phorbine bzw. Meso-chlorine[4]) die gleiche Anzahl von Absorptionsbanden und den gleichen Absorptionstyp wie die entsprechenden Phorbine bzw. Chlorine haben. Lediglich beim Absorptionsspektrum des Meso-

[1]) IX. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 387. [2]) III. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 331. [3]) Wir verweisen hier nochmals auf die von H. Fischer kürzlich neu eingeführte Nomenklatur. Siehe Fischer, H., Herrle, K. und Kellermann, H., Liebigs Ann. Chem. **524** (1936) 223. [4]) loc. cit.

chlorin-e_6-trimethylesters[1]) war eine neue, kleine, unscharfe Bande zu beobachten, die wir nicht näher diskutierten.

Wir haben neuerdings den Einfluß der Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung des Chlorinsystems auf die Lichtabsorption an einfachen Chlorinen, ohne γ-Substitution, untersucht[2]).

Die Lichtabsorption des Rhodochlorin-dimethylesters haben wir bereits beschrieben[3]). Durch Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung erhält man formal den Meso-rhodochlorin-dimethylester[4]). Die Maxima der Absorptionsbanden der Absorptionskurve dieses Meso-rhodochlorin-dimethylesters sind, wie zu erwarten, wieder gegenüber

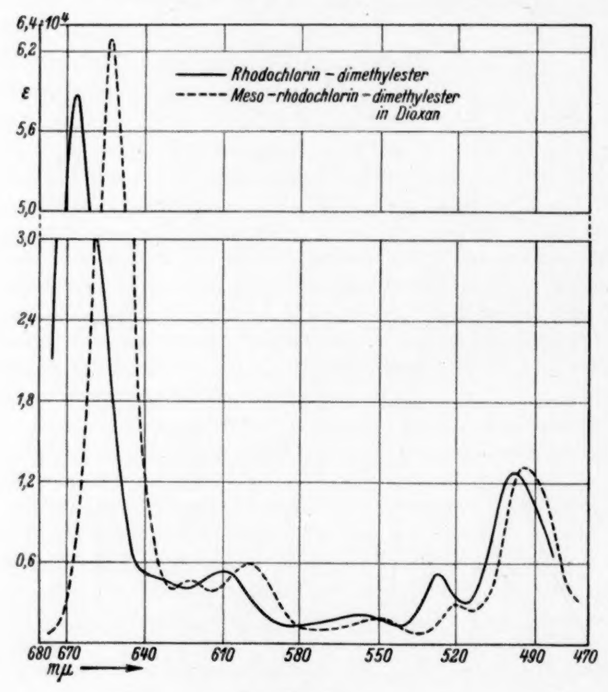


Fig. 1.

[1]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 324, Tabelle 1, Nr. 36 (Bande II bei 623 mμ). [2]) Die Lage der Bandenmaxima und Minima und deren molare Extinktionskoeffizienten der hier neu gemessenen Körper sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. [3]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1, Nr. 104. [4]) Dargestellt aus Mesopurpurin 7. (Siehe Fischer, H., Herrle, K. und Kellermann, H., Liebigs Ann. Chem. **524** (1936) 236.

den entsprechenden des zugrunde liegenden Rhodochlorin-dimethylesters nach **Blau** verschoben (Fig. 1). Es tritt jedoch hier mit aller Deutlichkeit eine **neue**, gut ausgeprägte Bande bei 622 mμ auf, während, wie oben erwähnt, die kleine Bande des Absorptionsspektrums des Meso-chlorin-e_6-trimethylesters bei 623 mμ nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Das gleiche ist weiterhin der Fall, wenn man die Absorptionskurve des Pyrrochlorins mit der des Meso-pyrrochlorins vergleicht

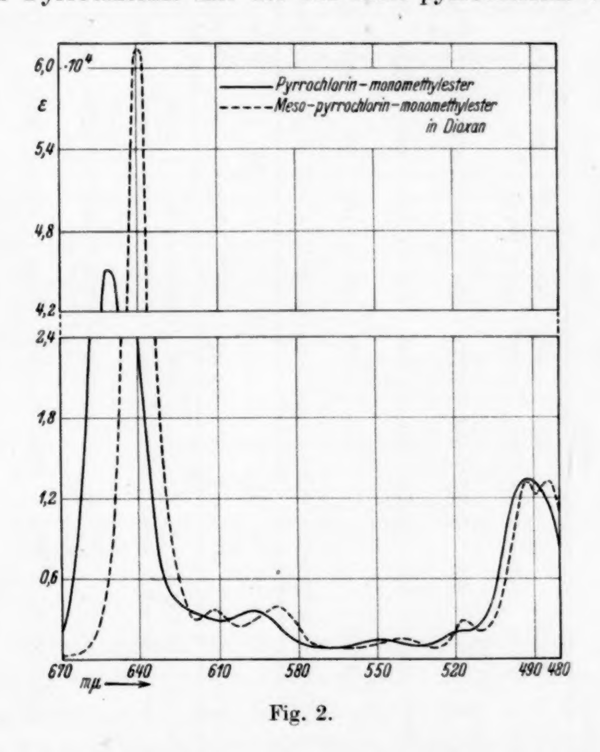


Fig. 2.

(Fig. 2). Auch hier sind die Absorptionsbandenmaxima der Absorptionskurve des Meso-pyrrochlorins gegenüber den entsprechenden der Absorptionskurve des Pyrrochlorins nach **Blau** verlagert. Außerdem tritt durch die Hydrierung der Vinylgruppe eine neue, kleine, gut ausgeprägte Bande bei 612 mμ auf[1]).

[1]) Auf die Aufspaltung der von uns bis jetzt als Bande V bezeichneten Bande bei der Hydrierung der Vinylgruppe im Absorptionsspektrum dieses Pyrrochlorins in zwei Banden wird weiter unten eingegangen.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Chlorine in Dioxan.

Nr.[1])	Substanz			I		Ia		II		III		IV		IVa	
		λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
117	Pyrrochlorin	652·5	4·508			597	0·364	548	0·147	520	0·200	492	1·342		
118	Meso-pyrrochlorin . . .	640	6·158	612	0·376	588	0·396	541	0·156	518	0·286	492	1·319	484	1·332
119	Meso-pyrrochlorin-kupfersalz			609	4·497	584	0·777	564	0·850	526	0·412	496	0·513		
120	Meso-rhodochlorin-dimethylester	652·5	6·293	622	0·476	600	0·604	550	0·200	520	0·310	494	1·343		
121	Phyllochlorin-mono-methylester	658	4·937			603	0·423	553	0·161	528	0·327	502	1·442		

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Chlorine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I		II		III		IV		V		VI	
		λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in $m\mu$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
117	Pyrrochlorin	611	0·296			568	0·087	534	0·092				
118	Meso-pyrrochlorin . . .	618	0·283	602	0·241	564	0·079	528	0·085	510	0·210	490	1·230
119	Meso-pyrrochlorin-kupfersalz					574	0·700	542	0·270	510	0·311		
120	Meso-rhodochlorin-dimethylester	628	0·417	614	0·393	572	0·122	534	0·094	514	0·255		
121	Phyllochlorin-mono-methylester	620	0·270			578	0·094	542	0·127	522	0·284		

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Derivate fort. Siehe VIII. Mitt., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 366.

Beim Vergleich der Absorptionskurve des Meso-phyllochlorin-monomethylesters (ein Chlorin, welches am γ-Kohlenstoffatom mit Methyl- substituiert, jedoch in 6-Stellung unsubstituiert ist) mit der des Phyllochlorin-monomethylesters zeigt sich ebenfalls das Auftreten einer neuen, hier wieder nur sehr schwach ausgeprägten, kleinen Bande bei etwa 619 mμ[1]), hervorgerufen durch die Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung (Fig. 3).

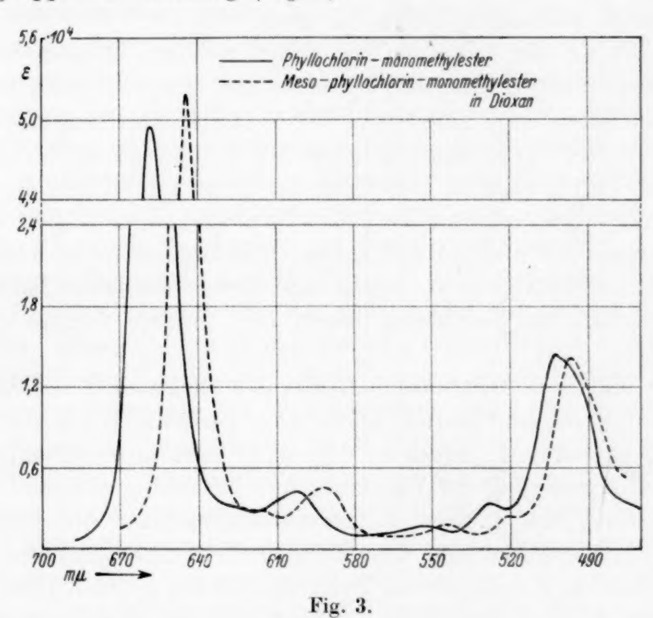


Fig. 3.

Es ist also festzustellen, daß bei der Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung der Körper mit Phorbinsystem (isocyclischer Ring zwischen γ-Methinbrücke und 6-Stellung), welche wir früher untersuchten, wie z. B. Methylphäophorbid *a*, Methylphäophorbid *b* usw., zu den entsprechenden Mesokörpern die Anzahl der Absorptionsbanden sich n i c h t ändert, während bei den Körpern mit Chlorinsystem, selbst bei γ-Substitution (mit Ausnahme des Meso-chlorin-e_1-dimethylesters) durch die Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung im Absorptionsspektrum eine n e u e, kleine Bande in Erscheinung

[1]) Diese Bande ist hier durch den Einfluß der γ-Substitution so schwach, daß sie in der Tabelle 1, Nr. 80 (Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 92) nicht angegeben wurde.

tritt, die bei den Meso-chlorinen ohne γ-Substitution sehr gut ausgeprägt, im Absorptionsspektrum der Meso-chlorine mit γ-Substitution aber nur verwaschen ist.

Vom Standpunkt der Beziehung zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Körper mit Chlorinsystem[1]) ist diese Tatsache von Bedeutung, da bei Auftreten dieser kleinen Bande im Absorptionsspektrum geschlossen werden kann, daß die Vinylgruppe der entsprechenden Derivate hydriert sein muß.

Weiter ist das Verhalten der hohen Absorptionsbande im Rot der Absorptionsspektren dieser Phorbine und Chlorine bei der Hydrierung von besonderem Interesse. Wir haben früher festgestellt, daß sich der molare Extinktionskoeffizient der Rotbande I bei der Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung der Körper mit Phorbinsystem erniedrigt. Dies gilt, wie die neuen Untersuchungen zeigen, nur für die Phorbine der α-Reihe und solche Chlorine, welche in 6-Stellung eine Carbomethoxygruppe tragen und deren Wasserstoffatom am γ-Kohlenstoffatom gleichzeitig durch eine größere Gruppe substituiert ist.

Der molare Extinktionskoeffizient der Rotbande I der Absorptionsspektren solcher Chlorine, welche nicht γ-substituiert bzw. solcher, welche γ-substituiert, jedoch in 6-Stellung unsubstituiert sind, wird durch die Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung erhöht. So ist die Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten der Rotbande des Absorptionsspektrums des Meso-pyrrochlorins gegenüber dem entsprechenden derjenigen des Pyrrochlorins am größten ($1{\cdot}60 \cdot 10^4$). Weniger groß ist die Erhöhung der Rotbande des Meso-rhodochlorin-dimethylesters gegenüber der des Rhodochlorin-dimethylesters ($0{\cdot}414 \cdot 10^4$) und noch geringer die bei der Hydrierung der Vinylgruppe des Phyllochlorin-monomethylesters zum Meso-phyllochlorin-monomethylester zu beobachtende ($0{\cdot}255 \cdot 10^4$) (vgl. Fig. 1, 2 und 3).

Es scheinen also eindeutig Beziehungen zwischen der γ-Substitution, Substitution an 6-Stellung (oder Anwesenheit des isocyclischen Ringes) und Erhöhung bzw. Erniedrigung der Rotbande bei Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung des Chlorinsystems zu bestehen, derart, daß die Erhöhung am größten ist, wenn 6-Stellung

[1]) Die Beziehung zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei den Phorbinen und Chlorinen haben wir in der VII. Mitteilung (Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 165) ausführlich behandelt. Die Kenntnis derselben wird durch diese Arbeit erweitert.

sowie γ-Wasserstoffatom unsubstituiert sind, bei zunehmender Substitution an diesen Stellen die Erhöhung geringer wird und schließlich Erniedrigung eintritt, wenn sich zwischen beiden Stellen der isocyclische Ring oder bereits, wenn sich bei substituierter 6-Stellung am γ-Kohlenstoffatom eine größere Gruppe befindet.

Die bei der Hydrierung der Vinylgruppe des Chlorinsystems zu beobachtenden Effekte, Erhöhung bzw. Erniedrigung der Rotbande und Auftreten einer neuen, kleinen Bande sind nun in der Weise miteinander verbunden, daß bei den Körpern, bei welchen im Absorptionsspektrum die größte Erhöhung der Rotbande durch die Hydrierung eintritt, auch die Ausbildung dieser neuen, kleinen Bande am stärksten ist, am schwächsten, wenn die Erhöhung sehr gering ist. Die kleine Bande tritt im Absorptionsspektrum solcher Körper (vor allem bei den Phorbiden) nicht mehr auf, bei denen die Rotbande sich durch den Einfluß der Hydrierung erniedrigt.

Pyrrochlorin stellt nach H. Fischer, K. Herrle und H. Kellermann[1]) nichts anderes dar als das Chlorin des 2-Vinyl-pyrroporphyrins. Dieses Chlorin ist in 6-Stellung unsubstituiert und besitzt in 2-Stellung eine Vinylgruppe. Mit Pyrroporphyrin besteht Isomerie, in gleicher Weise wie bei allen Chlorinen bzw. Phorbinen mit den entsprechenden Porphyrinen. Durch Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung des Pyrrochlorins erhält man das Meso-pyrrochlorin, welches sich vom Pyrroporphyrin nur mehr durch die beiden Wasserstoffatome in 5, 6-Stellung unterscheidet. Da dieses Meso-pyrrochlorin, im Gegensatz zu den bisher von uns untersuchten Chlorinen und Phorbiden, an der γ-Methinbrücke unsubstituiert ist und außerdem keinerlei chromophore Gruppen als Seitenketten besitzt, ist der Vergleich seines Absorptionsspektrums mit dem des zugrunde liegenden Pyrroporphyrins für die Feststellung der Veränderung der Lichtabsorption beim Übergang vom Porphinsystem zum Chlorinsystem besonders geeignet. Dieser besteht ja nur darin, daß die Doppelbindung des Pyrroleninkernes in 5, 6-Stellung des Porphinsystems durch die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen aufgehoben worden ist.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Meso-pyrrochlorins mit der des Pyrroporphyrins (Fig. 4)[2]), so ist zu ersehen, daß sich die Bande IV des Absorptionsspektrums des Pyrroporphyrins in zwei

[1]) Fischer, H., Herrle, K. und Kellermann, H., Liebigs Ann. Chem. **524** (1936) 229. [2]) Die hohe Rotbande der Absorptionskurve des Meso-pyrrochlorins wurde in dieser Fig. 4 aus Gründen der Platzersparnis nicht weiter fortgesetzt.

Banden (bei 492 mμ und 484 mμ) aufgespalten hat. Die molaren Extinktionskoeffizienten dieser beiden Banden sind praktisch gleich und nur wenig niedriger wie der der entsprechenden Bande des Absorptionsspektrums des Pyrroporphyrins. Die Bande III sowie Bande II haben sich sehr stark erniedrigt, während Bande Ia sich erhöht hat. Die Bande I ist dagegen wieder etwas erniedrigt. Die hohe Rotbande des Absorptionsspektrums des Meso-pyrrochlorins, welche allgemein für das Chlorin- bzw. Phorbinspektrum besonders charakteristisch ist, besitzt bei der hier vorgenommenen Zuordnung

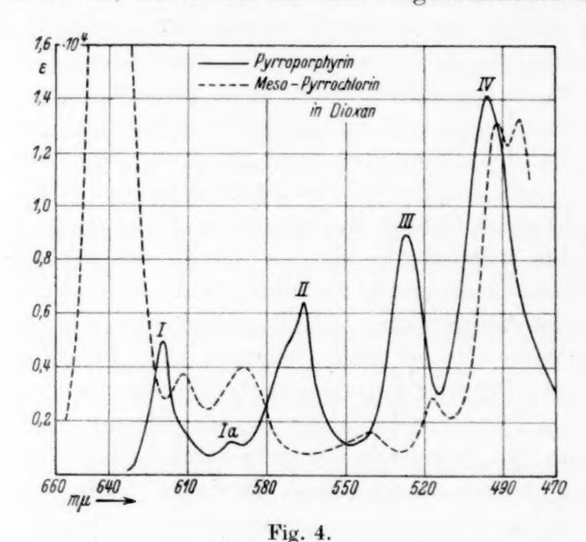


Fig. 4.

der Banden des Chlorinspektrums zu denen des Porphyrinspektrums (Tabelle 3) im Absorptionsspektrum des Pyrroporphyrins keine entsprechende.

Nach dieser Zuordnung der Banden ergibt sich, daß die Bandenmaxima des Meso-pyrrochlorins allgemein gegenüber den entsprechenden des Pyrroporphyrins nach Blau verlagert worden sind.

Das Absorptionsspektrum des Meso-pyrrochlorins besitzt also, abgesehen von der hohen Bande im Rot, relativ große Ähnlichkeit mit dem des Pyrroporphyrins[1]). Besonders auffallend ist die starke

[1]) Die Bande des Chlorinspektrums im nahen Ultraviolett entspricht zweifellos der Bande des Porphyrinspektrums im Ultraviolett (siehe Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 387, IX. Mitteilung). Wir werden darüber noch berichten.

Erniedrigung der Banden II und III beim Absorptionsspektrum des Meso-chlorins.

Auf Grund der Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Lichtabsorption der Porphyrine haben wir geschlossen, daß im Porphinsystem Kern I und Kern III die Pyrroleninstruktur besitzen[1]). Da nach H. FISCHER und A. STERN[2]) die beiden Wasserstoffatome Veranlassung zur Bildung der optisch aktiven Zentren geben und der Sitz dieser beiden Wasserstoffatome an Kern III des Porphinsystems angenommen wurde, wie neuerdings von H. FISCHER und K. KAHR[3]) bewiesen wurde, war anzunehmen, daß auch im Chlorinsystem Kern I Pyrroleninstruktur besitzt und Kern III demnach Pyrrolinstruktur. Dies konnte durch unsere Untersuchungen der Lichtabsorption der Körper mit Chlorin- und Phorbinsystem gezeigt werden und wir haben die hohe Rotbande und die „Verbreiterung“ des Spektrums der Chlorine gegenüber dem der Porphine der neu entstehenden chromophoren $C=N$-Gruppe und der damit verbundenen Änderung der Konjugation im Gesamtsystem des Chlorinsystems zugeschrieben[4]), womit des weiteren auch mittels der Absorptionsspektren der Sitz der beiden Wasserstoffatome an Kern III bestätigt werden konnte[5]).

Daß Kern I im Chlorinsystem Pyrroleninstruktur besitzt und gleichzeitig die hier erstmalig exakt vorgenommene Bandenzuordnung der Banden der Spektren der Körper mit Porphinsystem und der entsprechenden mit Chlorinsystem richtig ist, wird ferner noch erhärtet durch das bereits obenerwähnte Verhalten der bei der Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung der in dieser Arbeit gemessenen Chlorine zu den entsprechenden Meso-chlorinen nun im Absorptionsspektrum derselben neu auftretenden, kleinen Bande.

Diese neue Bande im Absorptionsspektrum der Meso-chlorine erwähnter Konstitution stellt nichts anderes dar als die Rotbande des Absorptionsspektrums des jeweils zugrunde liegenden Porphyrins. Die Lage ihres Maximums ist in den Absorptionsspektren aller bisher untersuchten Derivate gegenüber dem der Rotbande des entsprechenden Porphyrins durchweg nach Blau ver-

---

[1]) STERN, A. und WENDERLEIN, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429; **177** (1936) 52; **177** (1936) 373. [2]) FISCHER, H. und STERN, A., Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 91. [3]) FISCHER, H. und KAHR, K., Liebigs Ann. Chem. **524** (1936) 251. [4]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 116. [5]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 187.

schoben und zwar etwa um 8 bis 10 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient wird teils erniedrigt, teils erhöht.

In Tabelle 3 sind die Absorptionsbandenmaxima einiger Porphyrine zum Vergleich mit der Lage der Absorptionsbandenmaxima der entsprechenden Meso-chlorine und Chlorine zusammengestellt[1]). Wie zu ersehen ist verschwindet die Porphyrinbande I im entsprechenden Chlorinspektrum immer, wenn in 2-Stellung des Chlorinsystems eine Vinylgruppe sich befindet, also bei den wirklichen Chlorinen. Bei der Hydrierung derselben kommt sie wieder zum Vorschein. Die der Porphyrinbande Ia zugehörige Bande des Chlorinspektrums ist immer vorhanden, selbst in den Spektren der Körper mit Phorbinsystem (z. B. Methylphäophorbid *a*), bei denen auch bei Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung die Rotbande I des entsprechenden Porphyrins nicht mehr erscheint. Die Porphyrinbande Ia verschwindet im Absorptionsspektrum der Porphyrine stets, wie wir schon früher zeigten[2]), wenn ins Porphinsystem chromophore Gruppen (z. B. Carbonylgruppen) eingeführt werden, bzw. wenn diese am γ-Kohlenstoffatom substituiert sind. Deshalb fehlt diese Bande im Absorptionsspektrum des γ-Phylloporphyrins, Rhodoporphyrins und des Phäoporphyrin a_5. Bei Auftreten der Chlorinstruktur bzw. der Phorbinstruktur tritt diese Bande Ia der Absorptionsspektren der normalen Porphyrine im Absorptionsspektrum der Chlorine wieder hervor. Sie bleibt erhalten, wenn die Vinylgruppe hydriert wird. Sie ist also auch im Absorptionsspektrum der Meso-chlorine und Meso-phorbine wiederzufinden.

Wie erwähnt, ist im Absorptionsspektrum der Chlorine und Phorbine die Bande I des Absorptionsspektrums des jeweils zugrunde liegenden Porphyrins nicht mehr vorhanden und rein formal besitzen die Absorptionsspektren der Chlorine und Phorbine die gleiche Anzahl Banden wie die entsprechenden Porphinspektren, wenn diese die Bande Ia aufweisen. Deren Ursache ist zunächst festgelegt und ihr Fehlen kann nicht in Beziehung zur Kernstruktur des Phorbin- bzw. Chlorinsystems gebracht werden. Durch Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung wird, wie gezeigt, das Absorptionsspektrum einiger so entstandener Meso-chlorine den Porphinspektren ähnlicher (Auftreten der Rotbande I des Porphinspektrums).

[1]) Die Numerierung der einzelnen Banden erfolgte in dieser Tabelle 3 in der für die Porphyrinbanden durchgeführten Weise. [2]) Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 81.

Tabelle 3. Vergleich der Lage und molaren Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbandenmaxima einiger Porphyrine mit denen der entsprechenden Chlorine, Meso-chlorine bzw. Phorbine und Meso-phorbine.

Substanz			I		Ia		II		III		IV		IVa[1]	
	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Pyrroporphyrin-XV-monomethylester			620	0·495	594	0·122	566	0·645	527	0·897	496	1·360		
Pyrrochlorin	652·5	4·508	—	—	597	0·364	548	0·147	520	0·200	492	1·342		
Meso-pyrrochlorin	640	6·158	612	0·376	588	0·396	541	0·156	518	0·286	492	1·319	484	1·332
γ-Phylloporphyrin-monomethylester			627	0·153	—	—	573	0·607	533	0·506	502	1·598		
Phyllochlorin-monomethylester	658	4·937	—	—	603	0·423	553	0·161	528	0·327	502	1·442		
Meso-phyllochlorin-monomethylester	645	5·192	619	0·285	593	0·460	545	0·185	521	0·255	497·5	1·433		
Rhodoporphyrin-XV-dimethylester			632	0·215	—	—	573	0·833	545	1·520	506	1·180		
Rhodochlorin-dimethylester	666	5·879	—	—	610	0·542	557	0·220	528	0·507	498·5	1·280		
Meso-rhodochlorin-dimethylester	625·5	6·293	622	0·476	600	0·604	550	0·200	520	0·310	494	1·343		
Phäoporphyrin-a_5-dimethylester			634	0·188	—	—	583	1·261	562	1·606	521	0·939		
Methylphäophorbid *a*	666	5·276	—	—	610	0·777	560	0·284	535	0·927	506	1·104		
Meso-methylphäophorbid *a*	655	4·751	—	—	600	0·801	551	0·337	530	0·950	501	1·102		

[1]) Die Bezeichnung der Bandenmaxima entspricht derjenigen, die wir bis jetzt immer bei den Spektren der Porphyrine durchgeführt haben (siehe Fig. 4, Absorptionskurve des Pyrroporphyrins). Bande IV wird beim Meso-pyrrochlorin in zwei aufgespalten. Die zweite Bande dieser Bande bezeichnen wir daher mit IVa.

Nach unseren Anschauungen ist der Kern I des Chlorinsystems ein Pyrroleninkern. Diese Anschauung wird erhärtet durch die weitgehend ähnliche Struktur der Spektren der Porphine und Meso-chlorine (besonders im Falle Pyrroporphyrin, Meso-pyrrochlorin), aus der hervorgeht, daß die Verteilung der Kernstrukturen im Chlorinsystem noch annähernd derjenigen des Porphinsystems entspricht[1]. Durch Anwesenheit einer Doppelbindung in Konjugation zu diesem Pyrroleninkern in der Seitenkette (2-Stellung) wird dessen Elektronenstruktur sicherlich gestört, in ähnlicher Weise, wie dies auch bei der Einführung der Vinylgruppe in den Benzolchromophor der Fall ist. Der weitere Einfluß auf das Gesamtmolekül ist um so größer, da im Chlorinsystem bereits die Pyrroleninstruktur des Kernes III des Porphinsystems durch Aufhebung der Doppelbindung in 5,6-Stellung verschwunden ist. Durch Aufhebung der Doppelbindung der Vinylgruppe in 2-Stellung durch Hydrierung werden die normalen Verhältnisse der Pyrroleninkernstruktur des Kernes I wieder hergestellt und so erhält das Spektrum der Meso-chlorine wieder die Bande I des Porphinspektrums.

Deutlicher wird dies noch, wenn man die Banden II und III der Absorptionsspektren der Porphyrine mit den entsprechenden Banden der zugehörigen Meso-chlorine und Chlorine vergleicht (Fig. 4). Es fällt auf, daß die molaren Extinktionskoeffizienten der Banden II und III sich beim Übergang vom Porphin- zum Chlorinsystem besonders erniedrigt haben (Tabelle 3). Wir haben verschiedentlich gezeigt, daß diese Banden II und III der Absorptionsspektren der Porphyrine in nahem Zusammenhang mit den Kernen I und III des Porphinsystems stehen[2]), da sie durch Substitution an den gegenüberliegenden Kernen ganz besonders stark beeinflußt werden (Typveränderung der Absorptionskurve usw.). Diese starke Erniedrigung erklärt sich nun so, daß sich beim Übergang vom Porphinsystem zum Chlorinsystem die strukturelle Symmetrie gegenüberliegender Kerne verändert. Dies geschieht durch die Anlagerung der zwei Wasserstoffe in 5,6-Stellung des Pyrroleninkernes III des Porphinsystems. Bei Anwesenheit einer Vinylgruppe in 2-Stellung werden diese Banden noch mehr erniedrigt (z. B. im Absorptionsspektrum des

[1]) D. h., daß sich Pyrroleninkern und Pyrrolinkern gegenüber liegen (I und III). Es ist hier noch besonders auf die Ähnlichkeit der Spektren des Mesopyrrochlorin-kupfersalzes und des Pyrroporphyrins hinzuweisen. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429; **177** (1936) 63; **177** (1936) 373.

Pyrrochlorins). Damit steht in Zusammenhang, daß durch die in Konjugation zu Kern I stehende Vinylgruppe auch die Pyrroleninstruktur des Kernes I in ihrer Elektronenkonfiguration abgeändert worden ist und nun dieser Kern im Gesamtmolekül eine andere Wirkung ausübt, als bei Substitution mit Alkylgruppen. Daraus resultiert das vollkommene Verschwinden der Rotbande I und die extreme Erniedrigung der Banden II und III des Absorptionsspektrums des entsprechenden Porphyrins.

Das Verschwinden der Bande I des Porphyrinspektrums im Absorptionsspektrum des entsprechenden Chlorins ist demnach bei den Chlorinen nur der Anwesenheit der Vinylgruppe in 2-Stellung zuzuschreiben. Bei den Körpern mit Phorbinsystem werden die Verhältnisse durch die Anwesenheit des isocyclischen Ringes kompliziert. Die den Phorbinen zugrunde liegenden Porphyrine haben im Absorptionsspektrum die Bande Ia nicht mehr. Sie tritt jedoch wieder im Absorptionsspektrum der zugehörigen Phorbine auf, in gleicher Weise wie bei den Chlorinen. Bei der Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung der Phorbine tritt aber, im Gegensatz zu den Chlorinen, die entsprechenden Porphyrinbande I nicht mehr im Absorptionsspektrum der Meso-phorbine auf. Demnach ist der isocyclische Ring ebenso imstande, das Auftreten der Porphyrinbande I im Absorptionsspektrum der Meso-phorbine zu verhindern wie die Vinylgruppe bei den Chlorinen. Die Absorptionsspektren der Meso-phorbine besitzen die gleiche Anzahl von Banden wie die der Phorbine. Bande I des Porphyrinspektrums und die hohe Bande im Rot der Spektren der Chlorine sind in den Absorptionsspektren der Phorbine und Mesophorbine genau wie im Spektrum der Chlorine zu einer einzigen verschmolzen[1]). Die Ursache des Nichterscheinens der entsprechenden Porphyrinbande I im Absorptionsspektrum der Meso-phorbine ist der Anwesenheit des isocyclischen Ringes zuzuschreiben, die sich hier wahrscheinlich im Sinne einer γ-Substitution auswirkt. Diese Frage muß noch geklärt werden.

Nach der hier vorgenommenen Zuordnung der Banden der verschiedenen Spektraltypen des Porphin-, Chlorin- und Phorbinsystems besitzt die charakteristische hohe Bande im Rot der Absorptionsspektren dieser Körper im entsprechenden Porphyrinspektrum, wie

[1]) Siehe Tabelle 3, Beispiel Phäoporphyrin *a*, Methylphäophorbid *a* und Meso-methylphäophorbid *a*. Hier ist ebenfalls nundie richtige Bandenzuordnung getroffen, die allgemein für die Phorbine der a-Reihe sowie der b-Reihe gilt.

erwähnt, zunächst keine zugehörige (Tabelle 3). Man könnte nun annehmen, daß diese hohe Rotbande durch die Anlagerung der zwei Wasserstoffatome in 5, 6-Stellung des Porphinsystems, also beim Übergang Porphin- zu Chlorinsystem neu entstanden ist, in ähnlicher Weise wie dies neuerdings am Beispiel der Absorptionsspektren des Jodmethylats des Nicotinsäureamids und des *N*-Methyl-ortho-dihydropyridins (also am System Pyridin-Dihydropyridin) von O. WARBURG und W. CHRISTIAN[1]) gezeigt worden ist. Durch die Hydrierung dieses Pyridinderivates zum Dihydropyridinkörper tritt im Absorptionsspektrum dieser Dihydrokörper eine neue, kleinere Bande im langwelligeren Ultraviolett auf, welche auch die Veranlassung zur Fluorescenz dieser Körper gibt. Daß im Falle Porphinsystem-Chlorinsystem die erwähnte Bande im Rot vollkommen neu hinzukommt, ist fraglich[2]). Und zwar aus folgenden Gründen. Sämtliche Porphyrine haben Absorptionsspektren mit fünf Banden (einschließlich der kleinen von uns als Bande Ia bezeichneten). Das Porphin selbst hat jedoch, wie wir zeigten[3]), im Sichtbaren ein Absorptionsspektrum mit sechs Banden und zwar noch eine kleine Bande bei 634 mμ. Durch Substitution im Porphinsystem verschwindet diese Bande bei 634 mμ und zwar bereits bei Disubstitution[4]). Sie tritt aber bei verschiedenen oktasubstituierten Porphyrinen wieder auf, so z. B. im Absorptionsspektrum des [4-Desäthyl-]desoxyphylloerythrin-monomethylesters und zwar hier bei 659 mμ. Wir haben damals schon darauf hingewiesen, daß diese Bande möglicherweise mit der hohen Rotbande der Absorptionsspektren der Chlorine in Beziehung stehen könnte. Angesichts des Wiedererscheinens der Bande Ia der Absorptionsspektren der normalen Porphyrine im Spektrum der entsprechenden Chlorine, selbst im Falle, daß im Porphyrinspektrum durch den Einfluß von chromophoren Gruppen diese Bande nicht vorhanden ist, und ebenso des Erscheinens der Porphyrinbande I bei der Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung im Absorptionsspektrum der Mesochlorine erscheint es uns zunächst wahrscheinlicher, daß diese hohe Rotbande der Absorptionsspektren der Chlorine und Phorbine nichts anderes ist als diese zweite Rotbande des Porphins bzw. [4-Desäthyl]-desoxy-

---

[1]) WARBURG, O. und CHRISTIAN, W., Helv. chim. Acta (E) **19** (1936) 79. Biochem. Z. **287** (1936) 323. [2]) Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Ultraviolettabsorption der Pyrrolderivate im Vergleich zu den entsprechenden Pyrrolinen. Mit der Untersuchung derselben sind wir beschäftigt. [3]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 44, Tabelle 1, Nr. 85, 86 und 43. [4]) loc. cit., S. 55.

phyllo-erythrin-monomethylesters, die eben durch den chromophoren Einfluß der $C=N$-Gruppe im Chlorinsystem so außerordentlich erhöht erscheint[1]). Weitere Untersuchungen müssen diese Frage noch näher klären[2]).

Die Kenntnis der Beziehung der Lichtabsorption des Meso-pyrrochlorins zu der des Pyrroporphyrins gestattet nun auch an diesem einfachen Beispiel den Vergleich des Einflusses eines Metallatoms auf die Lichtabsorption im Porphin- und Chlorinsystem noch genauer zu beschreiben als dies bisher geschehen konnte.

Das Absorptionsspektrum des Kupfersalzes des Meso-pyrrochlorins besitzt im Sichtbaren fünf Banden, von denen, wie bei allen Metallsalzen der Körper mit Chlorin- bzw. Phorbinsystem, die im Rot gelegene bei weitem die intensivste ist (Fig. 5)[3]). Im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Meso-pyrrochlorins besitzt das Absorptionsspektrum des Kupfersalzes desselben eine Bande weniger. Die Zuordnung der Banden der Absorptionsspektren dieser beiden Körper bereitet einige Schwierigkeiten, ist aber von ganz erheblichem Interesse. Vergleicht man die Absorptionskurve des Kupfersalzes des Meso-pyrrochlorins mit der des Pyrroporphyrins, so zeigt sich eine auffallende Ähnlichkeit der Lage der Banden dieser beiden Absorptionsspektren (Fig. 5). Das Absorptionsspektrum des Pyrroporphyrins besitzt ebenso wie das des Kupfersalzes des Meso-pyrrochlorins fünf Banden. Ordnet man einmal diesen Banden des Absorptionsspektrums des Pyrroporphyrins die Banden des Absorptions-

---

[1]) Im Hinblick auf die Gleichheit der Anzahl der Banden im Sichtbaren in den Absorptionsspektren sowohl der Phorbine, der Meso-phorbine als auch der zugrunde liegenden Porphyrine haben wir bei diesem System die Möglichkeit diskutiert (Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 397), daß die hohe Rotbande in den Absorptionsspektren der Phorbine und Meso-phorbine der Absorptionsbande I der zugrunde liegenden Porphyrine entspricht. Diese Möglichkeit schaltet nach der neuen Zuordnung der Banden aus. Unsere Anschauungen werden durch diese neue Zuordnung in keiner Weise berührt. Der Einfluß der $C=N$-Gruppe im Kern III des Chlorinsystems macht sich durch die Erhöhung der Rotbande des Porphinsystems (bei etwa 634 mμ bis 659 mμ), bzw. erst durch deren Entstehung bemerkbar. [2]) Mit der weiteren Untersuchung der Veränderung der Fluorescenzspektren beim Übergang Porphin-, Chlorinsystem sind wir beschäftigt. Siehe STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 38; **176** (1936) 209. [3]) Wir haben gefunden, daß die Kupfersalze der Meso-chlorine in Dioxanlösung nicht fluorescieren. Sie verhalten sich demnach genau wie die Kupfersalze der Porphyrine, welche ebenfalls nicht fluorescieren. Die Magnesiumsalze besitzen sehr starke Fluorescenz.

spektrums des Kupfersalzes des Meso-pyrrochlorins zu, so zeigt sich, daß Banden IV an gleicher Stelle liegen, Bande III des Spektrums des Kupfersalzes des Meso-pyrrochlorins um 1 mμ, Bande II um 2 mμ, Bande Ia um 10 mμ und Bande I um 11 mμ nach **Blau** verschoben sind, gegenüber denen des Pyrroporphyrins. Die Intensitäten der Banden haben sich geändert.

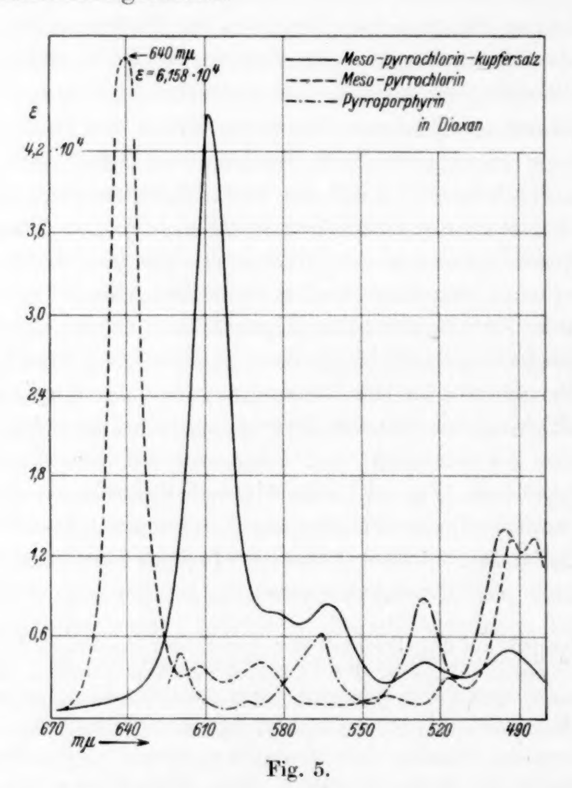


Fig. 5.

Da nun die Zuordnung der Banden des Pyrroporphyrins zu denen des Meso-pyrrochlorins und damit im allgemeinen die der Banden der Porphinspektren zu denen der Chlorin- bzw. Phorbinspektren in befriedigender Weise getroffen ist, so ist damit auch gleichzeitig die Zuordnung der Banden des Meso-pyrrochlorin-kupfersalzes zu denen des Meso-pyrrochlorins bis auf die hohe Rotbande gegeben. Die Zuordnung dieser hohen Bande im Rot des Absorptionsspektrums des Kupfersalzes des Meso-pyrrochlorins ist nicht ohne weiteres zu treffen. Wie erwähnt besitzt das Absorptionsspektrum

des Kupfersalzes des Meso-pyrrochlorins eine Bande weniger wie das des Meso-pyrrochlorins und zunächst scheint die im Absorptionsspektrum der Mesochlorine neu hinzukommende, dem jeweils zugrunde liegenden Porphyrin zugehörige Porphyrinbande I zu fehlen. Wie aus dem Kurvenbild (Fig. 5) zu ersehen ist, liegt die Rotbande des Absorptionsspektrums des Kupfersalzes nur um 3 mμ nach Blau verschoben gegen diese kleine im Absorptionsspektrum des Meso-pyrrochlorins neu auftretenden Bande, die zweifellos der Porphyrinbande I des zugrunde liegenden Pyrroporphyrins zugehört. Dagegen ist sie gegenüber der hohen Rotbande des Absorptionsspektrums des Meso-pyrrochlorins um 31 mμ nach Blau verschoben. Man kann nun entweder annehmen, daß durch die Einführung des Kupferatoms ins Meso-pyrrochlorin die kleine, der Rotbande des Pyrroporphyrins angehörige Bande verschwindet (in ähnlicher Weise wie bei der Anwesenheit einer Vinylgruppe im Chlorinsystem) und die hohe Rotbande stark nach Blau verschoben wird, oder daß sich diese kleine, der Rotbande des Porphyrins entsprechende Bande durch den Einfluß des Kupferatoms bei Anwesenheit der $C=N$-Gruppe des Kernes III so stark erhöht und die Rotbande des Absorptionsspektrums des Meso-pyrrochlorins verschwunden ist.

Wir wollen zunächst letztere Möglichkeit annehmen, weil dafür die sehr große Ähnlichkeit der Spektren der Porphyrine und der Meso-chlorin-kupfersalze hinsichtlich der Bandenlage spricht[1]). Außerdem ist die große Verschiebung von 31 mμ der Rotbande im Vergleich zur Verschiebung der anderen Banden unwahrscheinlich. Diese Verhältnisse müssen jedoch noch näher geklärt werden und zwar mittels der Absorptionsspektren der Metallsalze der Chlorine, also bei Anwesenheit der Vinylgruppe in 2-Stellung[2]).

[1]) Diese sehr große Ähnlichkeit der Spektren der Porphyrine und der der zugehörigen Meso-chlorin-kupfersalze scheint ein Ausdruck zu sein für die große Tendenz letzterer in Porphyrinkupfersalze überzugehen. Nach H. Fischer, K. Herrle und H. Kellermann (Liebigs Ann. Chem. **524** (1936) 248) ist nur eine sehr kurze Reaktionsdauer beim Übergang vom Meso-chlorin-kupfersalz zum entsprechenden Porphyrin-kupfersalz erforderlich, die von der Art der Substitution an den Seitenketten abhängt. [2]) Im Absorptionsspektrum der Chlorine bzw. Phorbine ist die der Rotbande der Absorptionsspektren der Porphyrine entsprechende Bande verschwunden. Daher müßte die Rotbande der Kupfersalze der Chlorine bzw. Phorbine nur relativ wenig von der der Chlorine bzw. Phorbine selbst entfernt sein. Dies ist z. B. beim Magnesiumsalz des Methylphäophorbid *a* tatsächlich der Fall (Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 112).

Die gleichen Verhältnisse bestehen, wenn man die Absorptionskurve des Meso-rhodochlorins mit der seines Kupfersalzes[1]) vergleicht. Auch hier ergibt sich eine gleiche Bandenzuordnung, hinsichtlich der Bandenlage natürlich eine gewisse Abweichung durch den chromophoren Einfluß der Carbomethoxygruppe in 6-Stellung beim Rhodoporphyrin. Besonders hervorgehoben sei noch, daß sowohl im Absorptionsspektrum des Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalzes wie auch in dem des Meso-pyrrochlorin-kupfersalzes die Banden des Rhodoporphyrin-kupfersalzes[2]) bzw. Pyrroporphyrin-kupfersalzes mit nahezu unverändertem Frequenzabstand wiederzufinden sind. Diese Tatsache spricht ebenfalls für die Annahme des Verschwindens der hohen Rotbande I bei der Einführung eines Metallatoms ins Chlorinsystem und für unsere in dieser Arbeit vorgenommene Bandenzuordnung.

Die Lichtabsorption der Körper mit Chlorinstruktur in wässeriger Salzsäure wurde bis jetzt noch nicht untersucht. Wir haben deshalb die Spektren einiger, in wässeriger Salzsäure gelöster Chlorine bestimmt[3]) und es zeigte sich zunächst, daß die Lage und die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima bei allen bis jetzt untersuchten Derivaten innerhalb der Konzentration von 3 bis 6 norm. wässeriger Salzsäure von der Konzentration unabhängig sind. Das Beersche Gesetz ist erfüllt.

Tabelle 4. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Chlorine in wässeriger Salzsäure (3 norm. bzw. 6 norm.).

Nr.	Substanz			Ia		II		III	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
122	Rhodochlorin-dimethylester . .	655	4·419	609	0·862	574	0·477	528	0·422
123	Meso-rhodochlorin-dimethylester . .	644	3·997	600	0·797	562	0·453	522	0·417
124	Pyrrochlorin	639	3·292	596	0·634	(540)	(0·340)	522	0·477
125	Meso-pyrrochlorin .	634	3·616	590	0·588	(538)	(0·330)	520	0·462

[1]) Siehe Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 366. Tabelle 1, Nr. 112. [2]) Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 379, loc. cit. Fig. 7, S. 380. [3]) Die Lage der Maxima und Minima der in wässeriger Salzsäure gemessenen Körper und deren molare Extinktionskoeffizienten, sind in Tabelle 4 bzw. 5 angegeben.

Tabelle 5. Molare Extinktionskoeffzienten und Lage der Minima einiger Chlorine in wässeriger Salzsäure (3 norm. bzw. 6 norm.).

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
122	Rhodochlorin-dimethylester	614	0·857	582	0·425	546	0·305
123	Meso-rhodochlorin-dimethylester	610	0·774	574	0·402	536	0·325
124	Pyrrochlorin			562	0·275		
125	Meso-pyrrochlorin			562	0·261		

Das Absorptionsspektrum des Rhodochlorins in wässeriger Salzsäure besitzt im Sichtbaren vier Banden, von denen wieder die im Rot gelegene die intensivste ist (Fig. 6). Durch die Hydrierung der Vinylgruppe des Rhodochlorins gelangt man zum Meso-rhodochlorin und es zeigt sich, daß im Absorptionsspektrum derselben in saurem Medium die Anzahl der Absorptionsbanden erhalten bleibt (Fig. 6). Die Bandenmaxima werden lediglich auch in diesem Medium gegenüber denen des Rhodochlorins infolge des Verschwindens der chromophoren Vinylgruppe nach Blau ver-

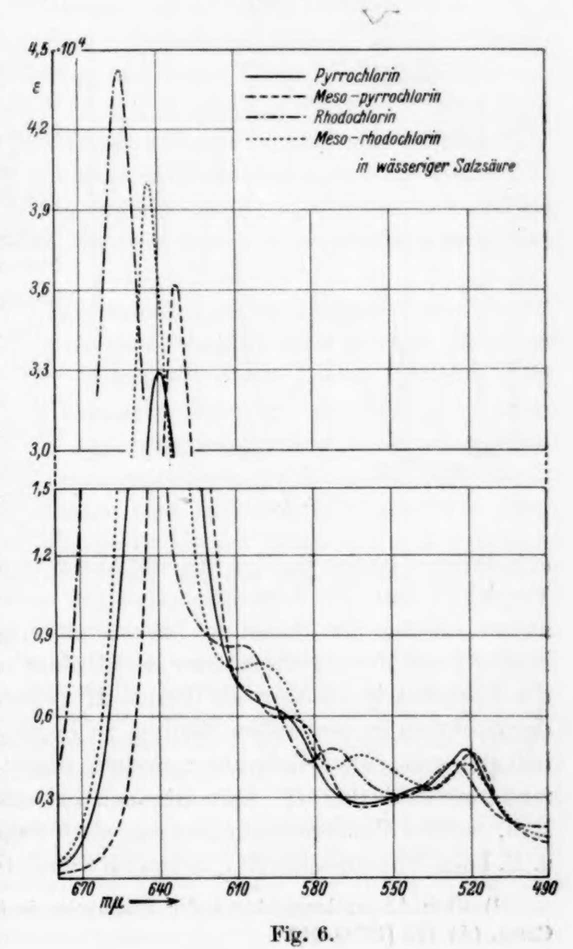


Fig. 6.

lagert. Die molaren Extinktionskoeffizienten werden allgemein erniedrigt, am stärksten der der hohen Bande im Rot.

Das Absorptionsspektrum des in Salzsäure gelösten Pyrrochlorins besitzt ebenfalls vier Banden (Fig. 6). Durch Hydrierung der Vinylgruppe des Pyrrochlorins zu Meso-pyrrochlorin werden die entsprechenden Bandenmaxima nach Blau verschoben, jedoch tritt eine sehr kleine neue Bande auf (bei etwa 604 mμ), welche wir in der Tabelle 4 nicht näher angegeben haben, da sie sehr schwach ausgeprägt ist. Der molare Extinktionskoeffizient der hohen Rotbande hat sich durch die Hydrierung der Vinylgruppe hier erhöht, während die der anderen Banden sich mehr oder weniger erniedrigt haben.

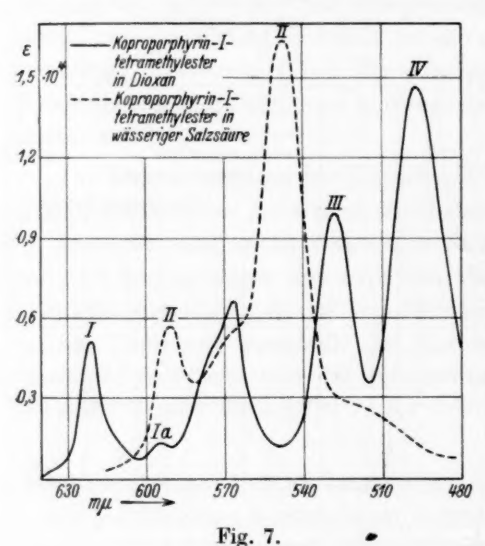


Fig. 7.

Die Absorptionsspektren der Porphyrine in wässeriger Salzsäure besitzen im Sichtbaren zwei Banden[1]). Wir haben festgestellt, daß die Lage dieser zwei Banden bei den in den Seitenketten nicht mit chromophoren Gruppen substituierten salzsauren Porphyrinen nicht sehr stark voneinander verschieden ist und daß die Frequenzabstände dieser beiden Banden in deren Absorptionsspektren ähnlich sind. Vergleicht man die Absorptionsspektren dieser Porphyrine in salzsaurer Lösung mit denen in Dioxanlösung, so zeigt sich, daß die Bande I der Porphyrinspektren in Salzsäure nahe mit der Bande Ia der Spektren in Dioxan, die Bande II zwischen Bande II und III der Spektren im neutralem Medium zu liegen kommt und ihre Lage beinahe mit dem Minimum zwischen diesen Banden II und III zusammenfällt (Fig. 7). Dies ist auch bei solchen Porphyrinen der Fall, welche Carbomethoxygruppen als Seitenketten enthalten, wie z. B. beim Rhodoporphyrin. Betrachtet man die Absorptionsspektren

[1]) Über Absorptionsspektren der Porphyrine in Salzsäure siehe: Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 349.

der Porphyrine in salzsaurer Lösung näher, so sieht man, daß die Bande II eine Ausbuchtung nach längeren Wellen (zwischen Bande I und II) besitzt, ähnlich der Bande II der Absorptionsspektren der Porphyrine im neutralen Medium (Fig. 7), auf deren charakteristische Form wir schon öfters hingewiesen haben[1]) und die, wie wir zeigten, sich beim Absorptionsspektrum des Porphins in Benzol tatsächlich in eine zweite aufspaltet[2]). Desgleichen besitzt diese Bande II der salzsauren Spektren eine Ausbuchtung nach kürzeren Wellen.

Wir ordnen deshalb zunächst diese Bande II der Absorptionsspektren der in Salzsäure gelösten Porphyrine der Bande II der Absorptionsspektren ihrer Lösungen im neutralen Medium zu[3]).

Es ergibt sich daraus, daß durch die Salzbildung bei den Porphyrinen im Absorptionsspektrum die Bande I und IV vollkommen verschwindet, während Bande Ia und II erhalten bleiben (letztere stark nach Rot verschoben) und Bande III sehr verkümmert ist (Fig. 7)[4]). Dies steht im Einklang mit unserer Feststellung, daß die Banden II und III in eindeutiger Beziehung mit den Pyrroleninkernen I und III des Porphinsystems stehen, da diese durch die Salzbildung besonders verändert werden.

Der Vergleich der Absorptionskurve der Lösungen des Rhodoporphyrins mit der des Meso-rhodochlorins in wässeriger Salzsäure zeigt die Veränderung der Absorption dieser beiden Systeme (Porphin—Chlorin-System) in salzsaurer Lösung. Es zeigt sich dabei, daß die beiden Banden des Absorptionsspektrums des Rhodoporphyrins in Salzsäure im Absorptionsspektrum des Meso-rhodochlorins in diesem Medium wiederzufinden sind und zwar nur um 2 mμ, bzw. 7·5 mμ verschoben. Das gleiche ist bei der Betrachtung der Absorptionskurve des Meso-pyrrochlorins mit der der Lösung des Pyrro-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 42. [2]) loc. cit., Fig. 1, S. 43. [3]) Vgl. auch die Fluorescenz der Porphyrine in wässeriger Salzsäure und in neutralem Medium. Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 218. [4]) Die Spektren der Porphyrine in Salzsäure unterscheiden sich so grundlegend von denen der Porphyrin-metallsalze, z. B. der Kupfersalze. Letztere besitzen zwei Banden, welche den Banden II und III der Absorptionsspektren der Porphyrine im neutralen Medium entsprechen. Die Metallsalzbildung findet durch Ersatz der beiden Wasserstoffatome der Stickstoffatome der Kerne II und IV des Porphinsystems statt, während bei den salzsauren Porphyrinen die beiden Stickstoffatome der Pyrroleninkerne I und III zur Salzbildung herangezogen werden. Diese strukturelle Verschiedenheit bei den beiden Arten der Salzbildung drückt sich so naturgemäß in den Spektren aus.

porphyrins in Salzsäure zu beobachten. Auch die Ausbuchtung der Bande II der Absorptionsspektren der salzsauren Porphyrine nach kürzeren Wellen, die wir der Bande III der Spektren der Porphyrine in neutraler Lösung zuordnen, besitzt die gleiche Lage wie die Bande III der Spektren der Mesochlorine in salzsaurer Lösung. Diese Bande III ist jedoch bei den Spektren der Chlorine in salzsaurer Lösung vollkommen ausgeprägt. Außerdem tritt in diesen Spektren durch den Einfluß des Chlorinsystems, also durch die Aufhebung der

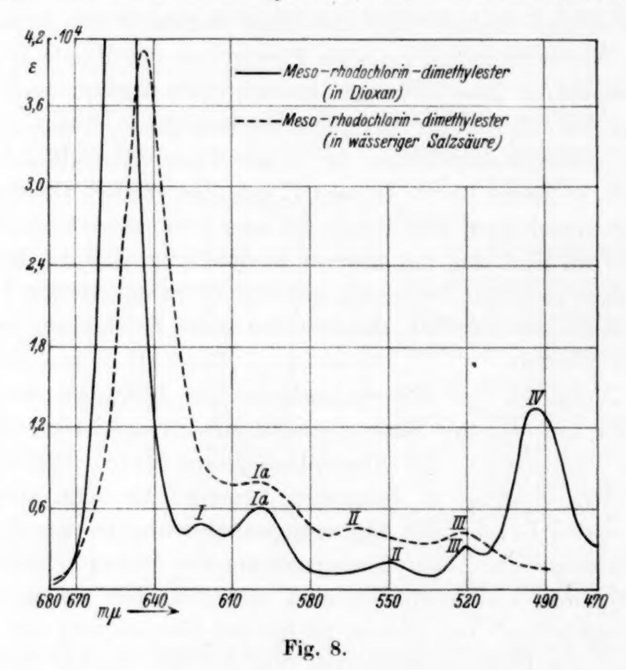


Fig. 8.

Kohlenstoffdoppelbindung in 5,6-Stellung des Porphinsystems und Auftreten eines neuen Chromophors ($C = N$-Gruppe des Kernes III) im Spektrum der Chlorine in salzsaurer Lösung gegenüber denen der Porphyrine die hohe Rotbande auf, welche in allen Spektren der Chlorine in neutralem Medium vorhanden ist.

Diese hohe Rotbande ist, wenn man schließlich die Absorptionsspektren der Meso-chlorine in neutraler Lösung mit denen in salzsaurer Lösung vergleicht, in diesem Medium ganz wesentlich erniedrigt (Fig. 8). Ferner zeigt sich bei diesem Vergleich, daß die Banden des Absorptionsspektrums des Meso-chlorins in salzsaurer Lösung

sich im Spektrum desselben in neutraler Lösung (Dioxan) nur wenig verschoben wiederfinden. Da die Zuordnung der Banden der Spektren der Chlorine und Porphyrine festgelegt ist, ist damit auch die Berechtigung der Zuordnung der Bande II der Porphyrine in neutraler Lösung zu der Bande II derselben in saurer Lösung gegeben. Die Bande IV der Spektren der Meso-chlorine in neutralem Medium ist in den Spektren derselben in saurem Medium nicht mehr vorhanden, in gleicher Weise wie bei den Porphyrinen.

Da die beiden Absorptionsbanden der Spektren der Porphyrine in salzsaurer Lösung sich in den Absorptionsspektren der Chlorine in wässeriger Salzsäure wiederfinden und vor allem sich die hohe Rotbande bei der Salzbildung der Chlorine so sehr erniedrigt, d. h. der chromophore Einfluß der $C=N$-Gruppe demnach erheblich geschwächt ist, ist anzunehmen, daß sich die Salzbildung bei den Chlorinen in gleicher Weise vollzieht wie bei den Porphyrinen, also an beiden sich gegenüberliegenden Stickstoffatomen in den Pyrroleninkern I und Kern III.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Der negative Ausdehnungskoeffizient des Jodsilbers.

Von

Ernst Cohen und **H. L. Bredée.**

(Eingegangen am 27. 11. 36.)

Es wurde nachgewiesen, daß der Neubestimmung des negativen Ausdehnungskoeffizienten des *α-AgJ* seitens GRINNELL JONES und FREDERIC C. JELEN ein Fehler von mehreren hundert Prozenten anhaftet, infolge der Verwendung von physikalisch unreinem Material.

1. Bekanntlich entdeckte FIZEAU[1]) 1867 die merkwürdige Tatsache, daß das Jodsilber in dem Temperaturintervall $-10°$ bis $+70°$ C einen negativen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Mittels eines sehr genauen optischen Verfahrens stellte er denselben (bei etwa 40° C) auf $-4{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ fest.

GRINNELL JONES und FREDERIC C. JELEN haben es sich in einer vor kurzem ausgeführten Untersuchung[2]) zur Aufgabe gestellt, die Zuverlässigkeit dieser Daten mittels eines neuen Verfahrens zu prüfen und die Ausdehnung mehrerer analogen Salze zu ermitteln in der Hoffnung, einem zweiten derartigen Fall auf die Spur zu kommen. Das Ergebnis ihrer Bestimmungen am Silberjodid geht dahin, daß zwischen 20° und 60° C der kubische Ausdehnungskoeffizient desselben $-1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ beträgt, ein Wert, welcher somit 2·5mal so gering ist als der von FIZEAU gefundene.

2. Zweck nachstehender Zeilen ist darzutun, daß die von den genannten amerikanischen Autoren getroffenen Fürsorgen nicht den Anforderungen Genüge leisten, welche nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete zu stellen sind und daß demzufolge ihre Ergebnisse dem Tatbestande nicht entsprechen.

3. Von ERNST COHEN und Mitarbeitern[3]) wurde qualitativ sowie quantitativ der Nachweis erbracht, daß die festen Stoffe, welche wir

[1]) FIZEAU, C. R. Acad. Sci. Paris **64** (1867) 314, 711; auch Pogg. Ann. **132** (1867) 292, 303. Auch RODWELL (Chem. News **30** (1874) 288; **31** (1875) 5; Proc. Roy. Soc. London **23** (1875) 97; **25** (1877) 280; **31** (1881) 291) fand, daß Jodsilber sich beim Erwärmen zusammenzieht. Seine quantitativen Bestimmungen sind indes nur orientierender Natur und können hier somit außer Betracht gelassen werden. [2]) JONES, G. und JELEN, F. C., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2532. [3]) COHEN, E. und Mitarbeiter, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie, I bis XVIII (Z. physik. Chem. 1920 bis 1934). Auch

täglich manipulieren, metastabile Gemische der Modifikationen darstellen, in denen dieselben aufzutreten imstande sind. Demzufolge kann den physikalisch-chemischen Konstanten jener Stoffe, welche, wenn auch chemisch rein, physikalisch unrein sind, eine Bedeutung nicht zugesprochen werden.

4. Auch das Silberjodid wurde nach dieser Richtung eingehend studiert, wobei sich herausstellte, daß, wie Tabelle 1 zeigt, die Werte, welche von verschiedenen Forschern für die Volumänderung gefunden wurden, welche die Umwandlung α- *AgJ* → β- *AgJ* (bei 145·7° C) begleitet, Differenzen von mehreren hundert Prozenten aufweisen.

Nur wenn die betreffenden Objekte sowohl chemisch wie physikalisch rein sind, erhält man scharf definierte, reproduzierbare Werte, wie die letzten drei Zahlen der Tabelle dartun.

5. Die in der Tabelle unter 6 und 7 vermerkten Untersuchungen haben nun ergeben, daß das aus wässeriger Silbernitratlösung mittels wässeriger Jodkaliumlösung gefällte *AgJ* aus einem Gemisch der α- und β-Modifikation besteht.

Tabelle 1.

Autorname	Volumänderung in cm^3/g
RODWELL[1]) (1882)	−0·0034
MALLARD und LE CHATELIER[2]) (1883)	−0·0193
TAMMANN[3]) (1911)	−0·0100
BENEDICKS[4]) (1912)	−0·0091
BRIDGMAN[5]) (1915)	−0·0086
COHEN und VAN DOBBENBURGH[6]) (direktes Verfahren)	−0·0094^{2}
COHEN und VAN DOBBENBURGH[6]) (indirektes Verfahren)	−0·0094^{5}
COHEN und BREDÉE[7]) (Gasvolumenometrisch)	−0·0094^{8}

Handelt es sich um die Darstellung eines chemisch und physikalisch reinen Präparates, so ist das in obenerwähnter Weise gefällte Material zu schmelzen und sodann auf Zimmertemperatur abzukühlen.

Physico-Chemical Metamorphosis and some problems in Piezochemistry, 2nd edition. New York and London 1928. Deutsche Ausgabe, Leipzig 1927.

[1]) RODWELL, Chem. News **31** (1875) 5. [2]) MALLARD und LE CHATELIER, C. R. Acad. Sci. Paris **97** (1883) 102. Bull. Soc. franç. Minéral **6** (1883) 181. C. R. Acad. Sci. Paris **99** (1884) 157. Bull. Soc. franç. Minéral **7** (1884) 478. J. Physique (2) **4** (1885) 305. [3]) TAMMANN, Wied. Ann. Phys. **68** (1899) 629. Z. physik. Chem. **75** (1911) 733. [4]) BENEDICKS, J. Iron Steel Inst. **86** (2) (1912) 247. [5]) BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **51** (2) (1915) 55. [6]) COHEN und VAN DOBBENBURGH, Z. physik. Chem. (A) **137** (1928) 289. [7]) COHEN und BREDÉE, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 199.

Dabei bildet sich quantitativ α-AgJ, dessen physikalisch-chemische Konstanten völlig definiert und reproduzierbar sind.

6. GRINNELL JONES und FREDERIC C. JELEN teilen über das von ihnen verwendete Silberjodid folgendes mit: „Silver iodide was precipitated from a nitrate solution by the addition of potassium iodide solution."

Da sie das von ihnen studierte Objekt nicht vorher der Schmelzung unterwarfen, haben sie die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten somit an einem physikalisch unreinen Material ausgeführt. Der gefundene Wert $-1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ ist demnach als ein zufälliger zu betrachten, dem keine Bedeutung zukommt.

7. Daß die genannten Autoren einen numerisch zu niedrigen Wert finden würden, läßt sich auf Grund folgender Überlegung voraussagen: Nach den oben (Tabelle 1 unter 6 und 7) aufgeführten Messungen ist die Umwandlung β-$AgJ \rightarrow \alpha$-AgJ von einer Volumen**zunahme** begleitet. Wandelt sich bei den Messungen des Ausdehnungskoeffizienten (welche von JONES und JELEN zwischen 20° und 60° C ausgeführt wurden) das vorhandene metastabile β-Jodid in das stabile α-Jodid um, so wird der gefundene negative Ausdehnungskoeffizient zu klein. Tatsächlich fanden JONES und JELEN einen viel geringeren Wert ($-1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$) als FIZEAU ($-4{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$) und wie sich sogleich ergeben wird, hat letzterer chemisch und physikalisch reines α-AgJ zu seinen Messungen verwendet.

8. Daß dem so ist, ergibt sich aus der Mitteilung FIZEAUS, daß er zu den betreffenden Messungen Objekte benutzte, welche nach dem Fällen aus einer Silbernitratlösung mittels einer Jodkaliumlösung zuvor geschmolzen gewesen, bzw. nach dem Schmelzen und Erstarren noch während 4 Stunden bei 100° C getempert waren.

Das von ihm verwendete Material war also das bei den Versuchstemperaturen auch physikalisch reine, stabile α-Silberjodid.

Bis auf weiteres ist somit dem von FIZEAU ermittelten Werte $-4{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ (bei 40° C) volles Zutrauen entgegenzubringen.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium. Februar 1936.

Breda, Laboratorium der Hollandsche Kunstzijde Industrie, N. V.

Lithiumamalgam-Elektroden in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

(2. Mitteilung über elektromotorische Kräfte nichtwässeriger Ketten[1].)

Von

G. Spiegel und **H. Ulich.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 11. 36.)

Unter Anwendung von Amalgamtropfelektroden wurden Lithiumamalgam-Konzentrationsketten mit Methanol-, Acetonitril- und Acetonzwischenelektrolyten untersucht. Die Meßergebnisse stimmen untereinander befriedigend überein. Die Aktivitätskoeffizienten des Lithiums im Amalgam werden berechnet.

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Lithiumchlorid in Acetonitril wurde die EMK von Konzentrationsdoppelketten gemessen. Die Ergebnisse liefern eine Bestätigung der Debye-Hückel-Bjerrumschen Formeln.

Bisher sind nur wenige Anwendungen von Lithiumamalgamelektroden in nichtwässerigen Lösungsmitteln mitgeteilt worden[2]. Wir wandten uns solchen Elektroden zu in der Hoffnung, in ihnen ein geeigneteres Hilfsmittel zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten nichtwässeriger Lösungen zu finden als in den Natriumamalgamelektroden [vgl. (I)]. Wir untersuchten zu diesem Zweck zunächst Lithiumamalgam-Konzentrationsketten in Methanol, Acetonitril und Aceton, sodann $LiCl$-Konzentrationsdoppelketten („Konzentrationsketten ohne Überführung") in Acetonitril.

1. Lithiumamalgam-Konzentrationsketten.

Die Meßapparatur, die Reindarstellung der Lösungsmittel und die Form der Amalgamtropfelektrode sind in (I) beschrieben worden.

[1]) 1. Mitteilung: Ulich, H. und Spiegel, G., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 103. Im folgenden als (I) zitiert. [2]) In Äthylamin: Lewis, C. N. und Keyes, F. G., J. Amer. chem. Soc. **35** (1913) 340. In Alkoholen: Pearce, J. N. und Mortimer, F. S., J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 509. Pearce, J. N. und Hart, H. B., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2411. Drucker, C. und Schingnitz, R., Z. physik. Chem. **122** (1926) 149. Macfarlane, A. und Hartley, H., Philos. Mag. (7) **13** (1932) 425. Erdey-Grúz, T. und Vázsonyi-Zilahy, A., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 292. In Pyridin: Richards, Th. W. und Garrod-Thomas, R. N., Z. physik. Chem. **72** (1910) 183.

Das Lithiumamalgam wurde aus Quecksilber und metallischem Lithium (Schering-Kahlbaum) hergestellt, indem kleine Mengen Lithium in einem abgeschlossenem Gefäß mit Quecksilber, das auf 200° C erwärmt worden war, zur Reaktion gebracht wurden. Die Oxyd- bzw. Nitridschicht wurde mittels eines Glasfilters beseitigt. Das Amalgamvorratsgefäß wurde mit trockener Luft gefüllt. Die Amalgamoberfläche blieb während der Versuchsdauer vollkommen blank; eine Nitridbildung war nicht wahrzunehmen. Die Konzentrationsbestimmung des Amalgams erfolgte nach TH. W. RICHARDS und J. B. CONANT[1]) durch Titration.

Für die Lithiumamalgam-Konzentrationsketten

$$Li\text{-Amalgam } (x_1) \mid Li^{+}\text{-Lösung} \mid Li\text{-Amalgam } (x_2)$$

diente als Elektrolyt eine gesättigte bzw. 0·1 norm. Lösung von Lithiumchlorid[2]). In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Die ersten beiden Reihen geben die Amalgam-Konzentrationen in Gewichtsprozenten und Molenbrüchen (x_{Li}) wieder. Die Ketten, die aus dem Amalgam Nr. 1 und einem folgenden gebildet wurden, zeigen für die verschiedenen Lösungsmittel die in den folgenden Reihen angegebenen EMK-Werte (Tabelle 1). Wie bei der Berechnung der Aktivitäten des Natriums in (I) wurde auch hier

Tabelle 1. Lithiumamalgam-Konzentrationsketten bei 25° C.

	% Li	x_{Li}	E_1 (Acetonitril)	E_2 (Aceton)	E_3 (Methanol)
1.	0·001121	0·0003239	0	0	0
2.	0·006399	0·001846	0·0458	0·0464	0·04571
3.	0·008129	0·002345	0·0517	0·0520	0·05221
4.	0·01465	0·004218	0·0684	0·0683	0·06837
5.	0·03063	0·008779	0·0894	0·0899	0·08969
6.	0·04555	0·01300	0·1006	0·0999	0·09975
7.	0·08012 (gesättigt)[3])	0·02265	0·1189	0·1205	0·11946

[1]) RICHARDS, TH. W. und CONANT, J. B., J. Amer. chem. Soc. **41** (1922) 601.
[2]) Lithiumchlorid, „Kahlbaum, wasserfrei, geschmolzen", wurde aus reinstem Aceton (siehe Mitt. I) in der von H. ULICH (Chem. Fabrik **4** (1931) 278) angegebenen Apparatur umkristallisiert und bei 110° C im Stickstoffstrom getrocknet. Wir erhielten dadurch ein Präparat, das vollkommen frei von Oxyd war, während Reindarstellung über wässerige Lösungen, selbst Entwässerung im HCl-Strom, zu alkalisch reagierenden Präparaten führt. [3]) RICHARDS, TH. W. und GARROD-THOMAS, R. N. (loc. cit.) geben 0·036 Gewichtsproz. als Sättigungskonzentration an. Wir konnten dies nicht bestätigen.

die graphische Extrapolationsmethode nach C. N. Lewis und M. Randall[1]) angewandt. Die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten des im Quecksilber gelösten Lithiums ($f_{Li} = a_{Li}/x_{Li}$) von seinem Molenbruch gibt das Diagramm in Fig. 1 wieder. Zum Vergleich mit unseren früheren Messungen in (I) seien die Gleichungen der Grenztangenten gegenübergestellt:

$$f_{Na} = 1 + 43{\cdot}0 \cdot x_{Na}$$

$$f_{Li} = 1 + 26{\cdot}5 \cdot x_{Li}.$$

Man erkennt, daß die Kurve der Natriumaktivitäten erheblich steiler verläuft als die der Lithiumaktivitäten.

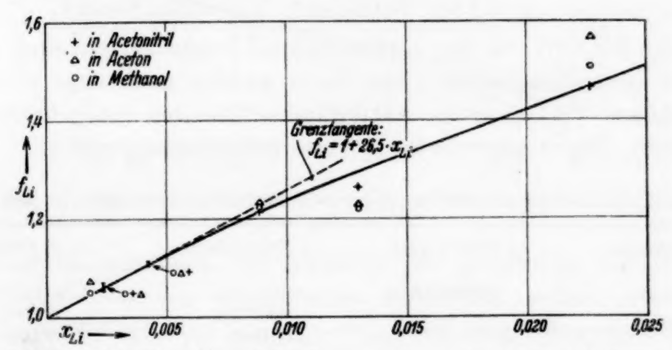


Fig. 1. Aktivitätskoeffizienten von Lithiumamalgamen in Abhängigkeit vom Molenbruch, bestimmt aus EMK-Messungen an Ketten mit verschiedenen nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Eine deutliche Zersetzung des Amalgams unter Gasentwicklung beobachteten wir nur in Methanol, während in Aceton und Acetonitril erst nach einiger Zeit eine schwache Niederschlagsbildung bemerkbar wurde. Trotzdem stimmen die EMK-Werte in den drei Lösungsmitteln auf wenige Zehntel Millivolt überein (abgesehen von der stärkeren Abweichung in Aceton bei Nr. 7). Bei Konzentrationen kleiner als 0·001% *Li* waren die EMK-Werte jedoch nicht hinlänglich konstant.

2. Lithiumchlorid-Konzentrationsketten in Acetonitril.

Die untersuchten Doppelzellen waren nach folgendem Schema aufgebaut:

$Ag \mid AgCl \mid LiCl(c_0) \mid Li$-Amalgamtropfelektroden $\mid LiCl(c) \mid AgCl \mid Ag$.

Die Lithiumamalgam-Konzentration betrug 0·00822%. Die $Ag \mid AgCl$-

[1]) Lewis, C. N. und Randall, M., Thermodynamik. 1927. S. 224.

Elektroden bestanden aus einem Platinnetzstreifen, der zu einer lockeren Rolle geformt und in einer Kaliumsilbercyanidlösung versilbert wurde. Nachdem die Elektroden elektrolytisch chloriert worden waren, wurden sie mit einer Paste von Silberoxyd und gefälltem Silberchlorid gefüllt und in einem elektrischen Ofen in einem trockenem *HCl*-Strom bis nahe an den Schmelzpunkt des Silberchlorids erhitzt. Die Konstanz und Reproduzierbarkeit eines Paares derart hergestellter $Ag|AgCl$-Elektroden in Acetonitril prüften wir vor und nach den Messungen durch Beobachtung ihres Potentials in gesättigter *LiCl*-Acetonitrillösung. Die Elektroden zeigten stets die gleiche weniger als 0·1 mV betragende Potentialdifferenz.

Die EMK-Werte der Lithiumchlorid-Doppelketten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus ihnen wurden nach dem in (I) beschriebenen Verfahren die Aktivitätskoeffizienten des gelösten *LiCl* ermittelt. Fig. 2 zeigt die log f-Werte aufgetragen gegen $\sqrt{c}$.

Tabelle 2. *LiCl*-Konzentrationsdoppelketten in Acetonitril bei 25° C.

Meßreihe	c_0 (Mol/Liter)	c (Mol/Liter)	E (Volt)
a)	0·0004693	0·001122	0·0410
		0·003282	0·0902
		0·01036	0·1428
		0·02247 (gesättigt)	0·1762
b)	0·0009438	0·003474	0·0632
		0·006325	0·0913
		0·01120	0·1115
		0·01447	0·1249

Nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL ist in sehr verdünnten Lösungen log f eine lineare Funktion von $\sqrt{c}$, und zwar gilt für Acetonitril als Lösungsmittel bei 25° C die Gleichung

$$\log f = -1{\cdot}583 \cdot \sqrt{c}.$$

[Bei der Berechnung des Zahlenfaktors wurde als DK-Wert 36·7[1]), als Dichtewert 0·7768[2]) benutzt.] Die ausgezogene Linie in Fig. 2 gibt diesen Zusammenhang wieder. Wie man sieht, nähern sich die aus unseren Messungen berechneten log f-Werte (durch Kreuze dargestellt) dieser Linie in befriedigender Weise an, und zwar sogar noch bei höheren Konzentrationen, als dies z. B. für Alkalisalze in Wasser in der Regel der Fall ist. Dieses auffällige Verhalten muß durch eine

1) Siehe bei ULICH, H. und NESPITAL, W., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 221. 2) Vgl. (I).

teilweise gegenseitige Kompensation der bei höheren Konzentrationen wirksamen zusätzlichen Einflüsse bedingt sein.

Soweit es sich um praktisch vollständig dissoziierende Elektrolyte handelt, bewirken in erster Näherung zwei Faktoren Abweichungen vom DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz: Der von DEBYE und HÜCKEL selbst als Korrektur in Rechnung gesetzte „Radiuseffekt" und die etwas später von N. BJERRUM durch eine Näherungsrechnung erfaßte „Ionenassoziation"[1]. Die gestrichelten Kurven in

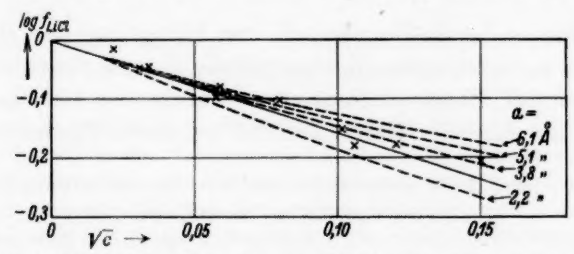


Fig. 2. Aktivitätskoeffizienten von Lithiumchlorid in Acetonitril.

Fig. 2 zeigen, wie nach den Formeln der genannten Autoren die $\log f$-Kurven von der Grenzgeraden abweichen sollten, wenn die Summe der Ionenradien ($a = r_{Li^+} + r_{Cl^-}$) die beigeschriebenen Werte hätte[2]. Man sieht, daß ein a-Wert von etwa $(4 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ cm zu den Meßwerten am besten passen und den ganzen gemessenen Verlauf gut erklären würde. Wie H. ULICH[3] ausführte, sollten die Ionenradien der solvatisierten Ionen in die DEBYE-HÜCKEL-BJERRUMsche Formel eingesetzt werden. Diese ergeben sich aus Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril zu $r_{Li^+} + r_{Cl^-} = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ cm[4]. Die Über-

[1]) Wegen der Bezeichnungen und der Literaturstellen siehe: ULICH, H., Elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeiten und Lösungen. Hand- und Jahrb. d. chem. Physik. Bd. VI, Abschn. II B. Leipzig 1933. §§ 29 und 30. Ergänzend sei darauf hingewiesen, daß neuere Arbeiten von J. G. KIRKWOOD (J. chem. Physics **2** (1934) 767) und R. M. FUOSS (Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 967) gezeigt haben, daß die komplizierteren Formeln von GRØNWALL und anderen keinen Vorzug vor der BJERRUMschen Berechnungsweise verdienen. [2]) Die Berechnung der Kurven erfolgte nach N. BJERRUM (Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. **7** (1926) 20, H. 9, Tabelle 2a). Die Transformation von Wasser auf Acetonitril als Lösungsmittel wurde durchgeführt gemäß den Angaben auf S. 35. [3]) ULICH, H., Hand- und Jahrbuch-Artikel, § 30. [4]) Berechnet aus den Ionenbeweglichkeiten von P. WALDEN und E. J. BIRR, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 269. — Röntgenstrahluntersuchungen an Kristallen (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen, Erg. IIa, S. 68) ergeben für die „nackten" Ionen die Radiensumme $0{\cdot}78 + 1{\cdot}81 = 2{\cdot}59$ Å.

einstimmung zwischen diesem Wert und dem aus unseren EMK-Messungen ermittelten a-Wert darf als hinreichend gelten; denn man muß erstens die Meßfehlerbreite und zweitens den Näherungscharakter der benutzten Formeln (Debye-Hückel-Bjerrumsche Formel für die Auswertung der EMK-Messungen und Stokessches Reibungsgesetz für die der Leitfähigkeitsmessungen) berücksichtigen. Es ist bemerkenswert, daß *LiCl* in Acetonitril demnach praktisch vollständig ionisiert zu sein scheint.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts e. V. sei auch an dieser Stelle für die Gewährung eines Stipendiums der Dank ausgesprochen, ebenso der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule für geldliche Unterstützung.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Zur Thermodynamik der sphärischen Kapillarschicht eines einheitlichen Stoffes[1]).

Von

G. Bakker.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 36.)

Stellen u, s und v nacheinander die Energie, die Entropie und das Volumen pro Masseeinheit der Kapillarschicht eines einheitlichen Körpers dar, ist weiter p_T der tangentiale Druck in der Schicht und T die absolute Temperatur, so habe ich in einer vorhergehenden Arbeit gezeigt, daß der Ausdruck $u-Ts+p_T v$ denselben Wert hat wie die übereinstimmenden Ausdrücke für die homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht einschließen; darum habe ich den Ausdruck $u-Ts+p_T v$ das thermodynamische Potential der Kapillarschicht genannt. Jetzt soll gezeigt werden, daß man den besagten Ausdruck auch wirklich betrachten kann, als das thermodynamische Potential der Kapillarschicht. Weiter werden in dieser Arbeit einige neue Berechnungen ausgeführt zur Bestätigung einer schon früher von mir aufgestellten These[2]): „Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Koordinaten den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und das spezifische Volumen dieser Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme."

Nebenbei wird gezeigt, daß die absolute maximale Steighöhe einer Flüssigkeit in einer Kapillare sich ausbildet bei einem Halbmesser von etwa 2·5 $\mu\mu$; d. h.: der Halbmesser ist von derselben Größenordnung wie ihn Anderson[3]) für die Poren in dem Gel der Kieselsäure findet.

§ 1. Einleitung.

In einem Gefäß befindet sich nichts anderes als die flüssige Phase und der betreffende gesättigte Dampf eines einheitlichen Stoffes. Zwischen ihnen ist natürlich eine dritte Phase (die Kapillarschicht) gelagert. Ändern wir nun auf eine Weise, wie sie in meiner Arbeit[4])

[1]) Der betrachtete Körper darf kein Gemenge sein. [2]) Z. physik. Chem. **42** (1902) 73; **48** (1904) 31. Wir betrachten nämlich bei der Temperatur, für die die Isotherme aufgestellt ist, die ganze Menge von Tropfen und Blasen, welche bei dieser Temperatur möglich sind. Zu jedem Tropfen und zu jeder Blase gehört eine Kapillarschicht. Die Werte der mittleren Dichte und des tangentialen Druckes jeder Kapillarschicht denken wir uns nun als Koordinaten eines Punktes im Diagramm dieser Isotherme. [3]) Anderson, Z. physik. Chem. **88** (1914) 191. [4]) Z. physikal. Chem. (A) **171** (1934) 49.

angegeben ist, die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf derart, daß sie um eine Einheit vergrößert wird, wodurch homogene Phase in kapillare Phase umgewandelt wird und stellen wir nacheinander durch U_o und S_o die Zunahme der Energie und Entropie dar, so ist bekanntlich, wenn T die absolute Temperatur angibt, die kapillare freie Umwandlungsenergie, welche wir mit H bezeichnen wollen gegeben durch:

$$H = U_o - TS_o; \tag{1}$$

und es ist:

$$U_o = H - T(dH/dT) \tag{2}$$

und:

$$S_o = -dH/dT. \tag{3}$$

Bei einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse (von der Wirkung der Schwere abstrahieren wir) müssen wir uns vorstellen, daß die Flüssigkeit frei von den Wänden des Gefäßes ist; daher kann man die obige Betrachtungsweise auf diesen Fall nicht anwenden. Darum habe ich[1]) für diesen Fall auf andere Weise die Richtigkeit der Formeln (2) und (3) gezeigt[2]).

Da wir die Theorie der kugelschalenförmigen Kapillarschicht bis zu minimalen Werten des Radius studieren wollen, ist es notwendig, eine scharfe Definition für diese Größe, welche wir R nennen, zu geben[3]). Wir denken uns dazu in einem Gefäß eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Die betreffende Kapillarschicht ist somit eine Kugelschale. Die Radien der Kugeln, durch welche wir die Kapillarschicht begrenzen, seien R_1 und R_2 ($R_1 < R_2$). Wir denken uns nun eine mit den Kugeln (R_1) und (R_2)

---

[1]) Z. physik. Chem. **80** (1912) 131. [2]) Dabei kam noch eine andere Relation zum Vorschein. Stellen p_1 und p_2 bzw. die Drucke im Innern des Tropfens und in dem Dampf dar, so fand ich a. a. O.: $p_1 - p_2 = \frac{\partial H}{\partial R} + \frac{2H}{R}$, wo R den Radius des Tropfens bedeutet. Im Zusammenhang mit der bekannten Relation von Kelvin: $p_1 - p_2 = 2\,H/R$ erhalten wir somit $\partial H/d R = o$; d. h.: bei isothermischer Änderung ist die Oberflächenspannung unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht. Diese Eigenschaft der Kapillarspannung hat Gibbs schon bewiesen in seinen thermodynamischen Studien, freilich unter der Bedingung, daß der Radius der Kapillarschicht groß ist gegen ihrer Dicke. Die von mir gefolgte Methode ist unabhängig von dieser Beschränkung. Unten können wir deshalb die besagte Eigenschaft der Oberflächenspannung und kapillaren freien Umwandlungsenergie bis zu der maximalen Krümmung der Kapillarschicht benutzen. [3]) Da die Kapillarschicht, abgesehen von der Schicht in der Nähe der kritischen Temperatur, nur zwei bis drei Molekeln stark ist, denken wir uns einen Augenblick, daß bei der folgenden mathematischen Betrachtung Flüssigkeit, Dampf und kapillare Phase durch ein stetiges Agens (im Sinne der klassischen Theorie) ersetzt ist.

konzentrische dritte Kugel und wählen den Radius dieser Kugel, welchen wir (vgl. oben) mit R bezeichnen, so daß, wenn die (kugelschalenförmige) Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu der Kugel (R) fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Wir nennen nun R den Radius der Kapillarschicht. Wir könnten auch wie folgt sagen: Nennen wir die Dichte der Flüssigkeit [also innerhalb der Kugel (R_1)] ϱ_1 und die Dichte des Dampfes [also außerhalb der Kugel (R_2)] ϱ_2, so wählen wir die Kugel (R) so, daß die ganze vorhandene Masse den Raum im Gefäß so ausfüllen könnte, daß innerhalb der Kugel (R) die Dichte ϱ_1 und außerhalb der Kugel (R) die Dichte ϱ_2 herrschte. Leicht erkennt man also die Relation:

$$\frac{4}{3}\pi(R^3 - R_1^3)\varrho_1 + \frac{4}{3}\pi(R_2^3 - R^3)\varrho_2 = \frac{4}{3}\pi(R_2^3 - R_1^3)\varrho \tag{4}$$

oder

$$(R^3 - R_1^3)\varrho_1 + (R_2^3 - R^3)\varrho_2 = (R_2^3 - R_1^3)\varrho,$$

wo ϱ die mittlere Dichte der Kapillarschicht darstellt.

Im allgemeinen ist natürlich die Dicke der sphärischen kapiallaren Phase verschwindend klein und somit vernachlässigbar gegen die Radien R_1, R und R_2, so daß wir setzen können $R = R_1 = R_2$. Wir wollen hier aber die kapillare Phase auch bei minimaler Größe von R (wo R von derselben Größenordnung wird wie die Dicke der Kapillarschicht) studieren. Die kapillare Phase wird in diesem Falle eingeschlcssen durch homogene Phasen, welche korrespondieren mit Punkten in Fig. 4 (Diagramm einer Isotherme), die in der unmittelbaren Nähe des Punktepaares A_1 und C_1 (Dampfbläschen) oder A_8 und C_8 (Flüssigkeitströpfchen) gelagert sind. Die Punkte A_1 und C_8 korrespondieren bzw. mit den Punkten G und P der Fig. 1.

§ 2. Gleichwertigkeit der thermodynamischen Potentiale der Flüssigkeit, des Dampfes und der sphärischen Kapillarschicht.

Die sphärische Kapillarschicht eines einheitlichen Körpers ist, bei einer bestimmten Temperatur und bestimmten Krümmung, eine bestimmte Phase, ganz wie die gesättigte flüssige und dampfförmige Phase. Sie ist die inhomogene Schicht zwischen und im Gleichgewicht mit den homogenen Phasen. Wir denken uns nun bei einer bestimmten Temperatur, so viel Flüssigkeitstropfen gleicher Radius, daß die Gesamtmasse der zugehörigen Kapillarschichten gerade eine Masseeinheit ist. Die gesamten Kapillarschichten (die kapillare Phase pro Masseeinheit) können und wollen wir uns als gebildet auf Kosten

der homogenen Phasen denken. In der flüssigen und dampfförmigen Phase sind bekanntlich beim Gleichgewicht, die thermodynamische Potentiale einander gleich. Stellen p_1 und p_2 die Drucke in der flüssigen und dampfförmigen Phase dar, sind u_1 und u_2 die betreffenden Energien und s_1 und s_2 die Entropien, während die thermodynamische Potentiale durch μ_1 und μ_2 bezeichnet werden, so ist somit:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{oder:} \quad u_1 - Ts_1 + p_1 v_1 = u_2 - Ts_2 + p_2 v_2.$$

Ist v das spezifische Volumen der kapillaren Phase und p_T der Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht oder der tangentiale Druck, so fand ich:

$$u_1 - Ts_1 + p_1 v_1 = u_2 - Ts_2 + p_2 s_2 = u - Ts + p_T v, \qquad (4)$$

wo u und s die Energie und Entropie der kapillaren Phase selbst darstellen[1]).

Die Größe $\mu_1 = u_1 - Ts_1 + p_1 v_1$ ist das thermodynamische Potential der flüssigen Phase. In der Theorie von GIBBS ist sie deshalb der analytische Ausdruck des Variationsquotienten der Energie nach der Masse, wobei Entropie und Volumen konstant gehalten werden. Wäre nun der Ausdruck $u - Ts + p_T v$ eine ähnliche Größe für die kapillare Phase, so würde (4) die Gleichheit der Potentialen in den drei betrachteten Phasen darstellen.

Früher habe ich den Ausdruck $u - Ts + p_T v$ aus Analogie mit den betreffenden Ausdrücken für die homogenen Phasen der thermodynamischen oder kapillaren Phase Potential genannt. Jetzt wollen wir zeigen, daß der besagte Ausdruck wirklich auch im Sinne von GIBBS[2]) als thermodynamischer Potential betrachtet werden kann.

Hier gehen wir aus von der thermodynamischen Differentialgleichung der sphärischen Kapillarschicht:

$$T\,ds = du + p_T\,dv - \frac{Hv}{R}\left\{\frac{(R^3 + 2R_2^3)\,dR_1^3 - (R^3 + 2R_1^3)\,dR_2^3}{(R_2^3 - R_1^3)^2}\right\}{}^{3)}, \qquad (5)$$

welche für die kapillare Phase pro Masseeinheit gilt.

Wenden wir nun unsere Betrachtungen, statt auf eine Masseeinheit auf eine willkürliche Masse m an und benutzen wir zur Darstellung von Entropie, Energie und Volumen, die Majuskeln S, U

1) Ann. Physik **17** (1905) 494. 2) GIBBS hat die Gleichheit der drei Potentiale nur hypothetisch eingeführt. 3) BAKKER, Z. physik. Chem. **107** (1923) 107 und weiter Ann. Physik **1924**, 75: Vgl. (7), S. 695 mit der Relation, welche folgt auf 22). A. a. O. benutzte ich die Buchstaben ε, η und s, statt u, s und F.

und V, so ist bei einer bestimmten Krümmung: $S = ms$, $U = mu$ und $V = mv$, so daß z. B.:

$$dv = d\frac{V}{m} = \frac{1}{m}dV - \frac{V}{m^2}dm \text{ usw.}$$

Wir erhalten durch Substitution, nach Ausarbeitung und Ordnung:

$$\left.\begin{array}{l} dU - TdS + p_T dV - \dfrac{HV}{R}\left\{\dfrac{(R^3 + 2R_2^3)\,dR_1^3 - (R^3 + 2R_1^3)\,dR_2^3}{(R_2^3 - R_1^3)^2}\right\} \\ \quad = (u - Ts + p_T v)\,dm. \end{array}\right\} \tag{6}$$

Analytisch läßt es sich zeigen, das der Ausdruck in (6):

$$p_T dV - \frac{HV}{R}\left\{\frac{(R^3 + 2R_2^3)\,dR_1^3 - (R^3 + 2R_1^3)\,dR_2^3}{(R_2^3 - R_1^3)^2}\right\} \tag{7}$$

ersetzt werden kann durch die einfachere Form:

$$p_2 F_2 dR_2 - p_1 F_1 dR_1, \tag{7a}$$

wo F_1 und F_2 bzw. die Gesamtfläche der Kugeln (R_1) und (R_2) darstellen. Unmittelbar erkennen wir daß, wie es natürlich sein muß, der Ausdruck (7) nicht anderes darstellt, als die durch die kapillare Phase geleistete Arbeit [1]).

Für eine bestimmte Masse (z. B. die Masseeinheit) ist also:

$$du = Tds - (p_2 F_2 dR_2 - p_1 F_1 dR_1)\ ^{2)}$$

und für eine veränderliche Masse ist mehr allgemein:

$$dU = TdS - (p_2 F_2 dR_2 - p_1 F_1 dR_1) + \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,V} dm\ ^{3)}. \tag{8}$$

Ersetzen wir in (6) den Ausdruck (7) durch (7a), so erhalten wir andererseits:

$$dU - TdS + p_2 F_2 dR_2 - p_1 F dR_1 = (u - Ts + p_T v)\,dm \tag{9}$$

und aus (8) und (9) folgt somit:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,V} = u - Ts + p_T v,$$

wo die linke Seite vollkommen das Analogon der GIBBSschen Größe für die homogene Phase ist.

---

[1]) Da der direkte nicht energetische Beweis für die Identität von (7) und (7a) nicht kurz ist, ziehe ich es vor, ihn unten in einem Anhang zu meiner Arbeit zu geben. [2]) Ich fand es nicht nötig, die Buchstaben F_1 und F_2 durch andere zu ersetzen. [3]) Wo aber jetzt der Index V nicht besagt, daß das Volumen V als konstant betrachtet werden soll, sondern, daß die kapillare Phase keine äußere Arbeit leisten soll, zufolge von Volumänderung.

§ 3. Die Kapillarschicht und die Isotherme.

Wenn F die Gesamtoberfläche der Kugeln gleicher Radius (R) darstellt (vgl. § 2) und wenn wir den Ausdruck:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \quad \text{oder} \quad \frac{2}{\varrho_2 - \varrho_1} - \frac{1}{\varrho}\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}$$

durch w andeuten, so ist für die Masseeinheit der kapillaren Phase:

$$T ds = du + p_T dv - Hv\left\{d\frac{F}{v} - \frac{1}{R} d\frac{w}{v}\right\}^{1)}. \tag{10}$$

Da wir R und T als veränderliche Parameter betrachten, können wir (10) auch in folgender Weise schreiben:

$$T ds = du + p_T dv - Hv\left\{\frac{\partial\frac{F}{v}}{\partial T} - \frac{1}{R}\frac{\partial\frac{w}{v}}{\partial T}\right\}dT - Hv\left\{\frac{\partial\frac{F}{v}}{\partial T} - \frac{1}{R}\frac{\partial\frac{w}{v}}{\partial T}\right\}dR, \tag{10a}$$

und somit für isothermische Änderungen:

$$T ds = du + p_T dv - Hv\left\{\frac{\partial\frac{F}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial\frac{w}{v}}{\partial R}\right\}dR, \tag{11}$$

wovon (5) nichts anderes als eine Transformation ist.

Die Wirkungssphäre der Molekularkräfte ist äußerst gering (höchstens einige Atomdurchmesser). Wo nun die Dicke der Übergangsschicht hauptsächlich von dieser Wirkungssphäre abhängt, können wir erwarten, daß bei isothermischen Änderungen die Dicke der Übergangsschicht sich nur wenig ändert. Wir wollen darum dv, das Differenzial des Volumens der kapillaren Phase pro Masseeinheit durch ζdF ersetzen, wo ζ die Dicke der Kapillarschicht andeutet und F wieder die Gesamtoberfläche der Kugel (R) ist. Der tangentiale Druck p_T kann betrachtet werden als eine Kraft, wirksam auf einer Einheitsfläche oder die auf eine Einheit umgerechnete tangentiale Kraft: $p_T\zeta$ bedeutet somit die in tangentialer Richtung der Kapillarschicht wirksame Kraft auf ein Rechteck, dessen Seiten bzw. 1 und ζ cm sind[2]. Die Differenzialgleichung der kapillaren Phase bei isothermischer Änderung von v wird somit

$$T ds = du + p_T dv \quad \text{sein.} \tag{12}$$

Nach (11) und (12) erhält man deshalb:

$$\frac{\partial\frac{F}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial\frac{w}{v}}{\partial R} = 0. \tag{13}$$

---

[1]) Ann. Physik (B) 48 (1915) 778. Ich benutzte damals die Buchstaben ε, η und s, statt: u, s und F. [2]) Dieses Rechteck ist somit senkrecht zur Kapillarschicht; ζ ist von der Ordnung von 10^{-7} bis $2\cdot10^{-7}$ cm.

Nun läßt sich streng zeigen:

$$Hv\left\{\frac{\partial\frac{F}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial\frac{w}{v}}{\partial R}\right\} = v_3\frac{\partial p_3}{\partial R} - v\frac{\partial p_T}{\partial R}\text{ [1]}, \tag{14}$$

wo v_3 und p_3 folgenderweise Bezug haben auf den Punkte des labilen Teils der Isotherme. In der Fig. 1 stellt die Kurve $HGFPK$ die Isotherme dar. Die Koordinaten der Punkte H und K geben die Zustände (Druck und spezifisches Volumen) der flüssigen und dampfförmigen Phase an. Diese Phasen sind hier getrennt durch eine ebene Kapillarschicht. Wir haben es also hier mit dem „gewöhnlichen" Sättigungszustand zu tun. Die Ordinate von H sowohl die von K stellt den „gewöhnlichen" Dampfdruck dar, während NH

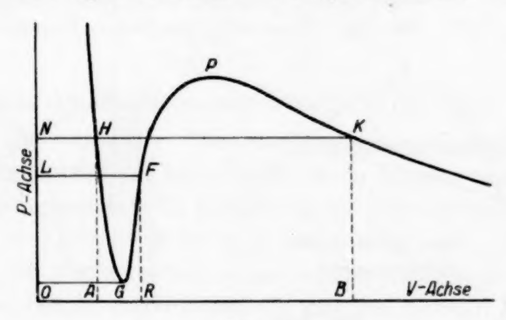


Fig. 1.

und NK die zugehörige Volumina von gesättigter Flüssigkeit bzw. Dampf darstellen. In den Punkten H und K haben bekanntlich die thermodynamischen Potentialen denselben Wert. Nun gibt es aber auf der Kurve $HGFPK$ noch einen dritten Punkt, wo das thermodynamische Potential wieder denselben Wert hat als in H und K. Es ist der Punkt F, derart auf dem labilen Teil der Isotherme gelegen, daß:

$$\text{Fläche } NHGON = \text{Fläche } LFGOL$$

ist, denn in diesem Fall ist:

$$\int_H^F v\,dp = 0,$$

wo p die allgemeine Darstellung für die durch die Ordinaten der Isotherme angegebenen Drucke ist, während v die durch die Abszissen angegebene, betreffende spezifische Volumina darstellt. Nach meiner

[1] Bakker, G., Z. physik. Chem. **107** (1923) 106 und Ann. Physik **75** (1924) 698. Die Deduktion ist bei dem letzteren Beweis ein wenig kürzer.

Theorie[1]) soll nun die Ordinate vom Punkt F (welche natürlich einen Druck darstellt), den Wert des tangentialen Druckes in der ebenen Kapillarschicht (d. h. die Größe p_T) darstellen. Für die sphärische Kapillarschicht gelten ähnliche Betrachtungen. Immer können wir auf dem labilen Teil der Isotherme wieder einen Punkt aufweisen, wo das Potential denselben Wert hat als in den Punkten, welche Bezug haben auf die homogenen Phasen, zwischen welchen die Kapillarschicht gelegen ist. In Fig. 2 ist z. B. Fläche $QSAD$ = Fläche $HKCS$ und die Potentialen haben somit in A und C denselben Wert. Leicht erkennt man, daß diese Punkte die Zustände der Flüssigkeit und des Dampfes in der Nähe des Meniscus einer in einer Kapillare aufgestiegenen Flüssigkeit repräsentieren[2]). Der Punkt auf dem Kurvenstück GP, wo das thermodynamische Potential denselben

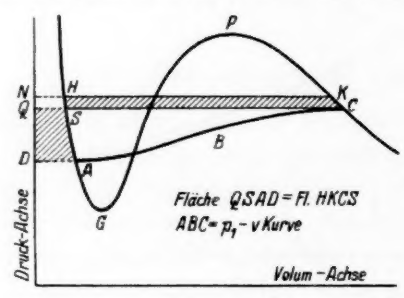


Fig. 2.

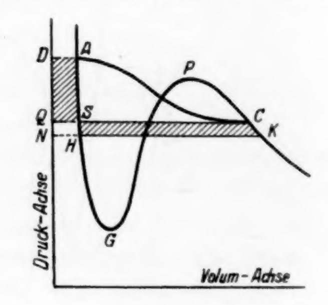


Fig. 3.

Wert hat wie in den Punkten A und C, und dessen Koordinaten wir durch v_3 und p_3 darstellen, liegt nun etwas tiefer wie Punkt F in der Fig. 1. Natürlich können wir die durch C und A repräsentierten Zustände auch als die Zustände innerhalb und unmittelbar außerhalb der Kapillarschicht einer Dampfblase betrachten. Daß die Phasen wie A und C sich noch auf ganz anderer Weise vorfinden können, kommt hier nicht in Frage.

In Fig. 3 ist Fläche $DASQ$ = Fläche $S'CKH$ und die Potentiale haben somit in den Punkten A und C wieder denselben Wert, während

[1]) Z. physik. Chem. **42** (1902) 73. [2]) Ist die Kapillare genügend eng, so kann der Meniscus als die Hälfte der Kapillarschicht eines Dampfbläschens betrachtet werden. In dem entgegengesetzten Fall haben aber die Punkte C und A strenggenommen Bezug auf den homogenen Zuständen (Dampf und Flüssigkeit) in der unmittelbaren Nähe des Scheitels des Meniscus. Die Kurve ABC interessiert uns hier nicht. Allein interessieren uns jetzt die Punkte A und C.

der Punkt auf dem Kurvenstück GP, wo das Potential denselben Wert hat als in A und C und dessen Koordinaten wir wieder durch v_3 und p_3 darstellen, etwas höher gelegen sind wie der Punkt F der Fig. 1. Jetzt handelt es sich hier um eine in einer Kapillare niedergedrückte Flüssigkeit; die durch A und C repräsentierten Zustände haben wieder Bezug auf die homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht der niedergedrückten Flüssigkeit begrenzen, oder auch auf die homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht eines kugelförmigen Tropfens einschließen[1]).

Im Zusammenhang mit (13) finden wir deshalb nach (14), wo v_3 und p_3 die Koordinaten der soeben betrachteten, auf dem labilen Teil der Isotherme gelegen, Punkte angeben:

$$v_3 \frac{\partial p_3}{\partial R} = v \frac{\partial p_T}{\partial R}, \tag{15}$$

wo R den Radius des Tropfens oder Bläschens darstellt.

Daß bei isothermischer Änderung $v_3 \partial p_3 = v \partial p_T$ ist, können wir auch folgenderweise sehen. Ist z. B. für einen Körper eine empirische Zustandsgleichung aufgestellt, so können für eine bestimmte Temperatur Energie und Entropie berechnet werden und, ebenfalls wie wir den Druck als Funktion von v durch Interpolation finden für den labilen Teil der Isotherme, können wir mit den Größen Energie und Entropie handeln. Stellen wir diese Größen mit dem Index 3 akzentuierte Buchstaben u_3 und s_3 dar, so muß, nach der Definition der Punkte (p_3, v_3) sein:

$$u_3 - T s_3 + p_3 v_3 = u_1 - T s_1 + p_1 v_1 = u_2 - T s_2 + p_2 v_2 \tag{16}$$

und das gibt im Zusammenhang mit (4):

$$u_3 - T s_3 + p_3 v_3 = u - T s + p_T v. \tag{17}$$

Da nun mathematisch: $du_3 = T ds_3 - p_3 dv_3$ und physikalisch: $du = T ds - p_T dv$ ist, so finden wir durch isothermische Differentiation von (16) im Zusammenhang mit (17):

$$v_3 \partial p_3 = v \partial p_T$$

sind R und T die veränderlichen Parameter, so ist deshalb

$$v_3 \frac{\partial p_3}{\partial R} = v \frac{\partial p_T}{\partial R}$$

und das ist (15).

[1]) Wir denken hier selbstverständlich wie immer in dieser Arbeit an einen einheitlichen Stoff; d. h.: keine Gemenge.

Nun soll nach meiner Theorie $p_3 = p_T$ sein (vgl. oben) und deshalb nach (15): $v_3 = v$ oder

$$\varrho = \varrho_3. \tag{18}$$

Wie wir unten sehen, stehen Berechnungen mittels der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes an CO_2, hiermit im Einklang. Wäre umgekehrt $v = v_3$ gestellt, so könnten wir hieraus $p_T = p_3$ folgern. Ist nämlich $v = v_3$, so wird nach (15):

$$\frac{\partial (p_T - p_3)}{\partial R} = 0;$$

für isothermische Änderung ist somit:

$$p_T - p_3 = \text{Konstante}. \tag{19}$$

Nun ist nach § 3, Formel (29)[1]) für eine Menge Flüssigkeitstropfen gleichen Radius, wie hier betrachtet wird (d. h. die Menge soll so groß sein, daß die Gesamtmasse der zugehörigen Kapillarschichten die Einheit ist):

$$\frac{\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T}{p_1 - p_2} - \frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{FR}{2v}\,^{2)}. \tag{20}$$

Um es noch einmal zu erwähnen: p_1 und p_2 sind die Drucke im Inneren des Tröpfchens und in dem Dampf; p_T ist der tangentiale Druck in der Kapillarschicht; ϱ_1 und ϱ_2 sind nacheinander die Dichten im Tröpfchen und in dem Dampf, während ϱ die mittlere Dichte der Kapillarschicht darstellt. R ist die in § 1 scharf definierte Größe, welche wir als den Radius des Tropfens betrachten; v ist das spezifische Volumen der kapillaren Phase (gesamte Kapillarschichten) oder auch: der reziproke Wert der Dichte der kapillaren Phase. Es ist somit: $v = 1/\varrho$. Ich will hier besonders hervorheben, daß (20) vollkommen unabhängig ist von irgendeiner Zustandsgleichung. Außerhalb rein geometrischer Betrachtungen, sind es nur kapillartheoretische Betrachtungen, die mich zu (20) geführt haben.

In der Fig. 4 stellt $\ldots A_8 A_5 H A_2 A_1 B_2 F B_5 C_8 C_5 C_1 \ldots$ eine Isotherme dar. Die Punkte A_6 und C_6 z. B. sind Punkte gleichen Potentials und können deshalb einem kugelförmigen Tropfen zugeordnet werden. In B_6 soll das Potential denselben Wert haben wie in A_6 und C_6. Ebenfalls können wir z. B. A_3 und C_3 einem Dampfbläschen zuordnen. In B_3 hat das Potential wieder denselben Wert wie in A_3 und C_3.

[1]) Ann. Physik **75** (1924) 702. [2]) A. a. O. benutzte ich statt F den Buchstaben s.

Wir wollen nun zeigen, daß wenn (19) richtig ist, die Konstante Null sein muß. Hierzu bemerken wir, daß in der Nähe des Punktes C_8 (Fig. 4), die Differenz zwischen v_3 und v_2 kleiner wird, denn lassen wir in Gedanken die gestrichelte Kurve $A_7 B_7 C_7$ steigen, so wird die Differenz zwischen den Abszissen von B_7 und C_7 gegen Ende im Punkt C_8 = Null[1]).

In Punkt C_8 wird deshalb $v_3 = v_2$ oder $\varrho_3 = \varrho_2$ (B_7 und C_7 fallen zusammen) und da nach unseren Annahmen $v = v_3$ oder $\varrho = \varrho_3$ sein soll, wird somit in C_8: $\varrho_3 = \varrho_2 = \varrho$. Weiter ist im betrachteten Punkt $R = o$, denn in dem Punkt C_8 ist der Tropfen im Begriff sich zu bilden. Wir erhalten deshalb mit Hilfe von (20):

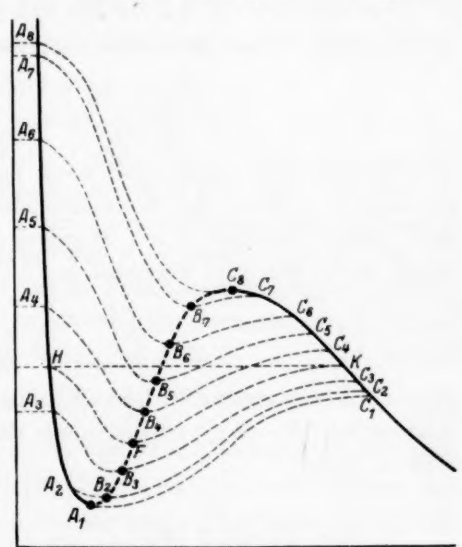


Fig. 4.

$$\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T / p_1 - p_2 = \frac{1}{2}$$

oder: $$p_2 = p_T.$$

Nun ist im betrachteten Punkt: $p_2 = p_3$ und somit $p_T = p_3$. Eine ähnliche Betrachtung gilt für den Punkt A_1 (Fig. 4) in bezug auf ein Dampfbläschen.

Ist deshalb $\varrho = \varrho_3$, so ist auch $p_T = p_3$.

Für die ebene Kapillarschicht wird in (20) $R = \infty$ und weiter ist $p_1 = p_2 = p_N$, wo p_N den „gewöhnlichen" Dampfdruck darstellt. Da ich gezeigt habe, daß die Oberflächenspannung (numerisch = kapillare freie Umwandlungsenergie) als die Abweichung von dem Gesetz von Pascal betrachtet werden kann, so daß:

$$H = (p_N - p_T)\,\zeta\,^{2)} \tag{20a}$$

[1]) Für die Bedeutung der gestrichelten Kurven vgl. man: Z. physik. Chem. **90** (1915) 365. Es war bei meiner ersten Interpretation des labilen Teiles der Isotherme, daß diese Kurven in Frage kamen. Die hier betrachtete Interpretation ist viel einfacher. [2]) Z. physik. Chem. **33** (1900) 483; (A) **171** (1934) 51. Betrachtet man die kapillare Phase pro Masseeinheit und ist F die zugehörige Oberfläche, so folgt aus (20a): $HF = (p_N - p_T)\zeta F$ oder, da offenbar $\zeta F = v$, $HF = (p_N - p_T)v$. Für die sphärische kapillare Phase erhält man formal dieselbe

ist, wo H, p_N, p_T und ζ nacheinander die Oberflächenspannung, den Dampfdruck, den tangentialen Druck und die Dicke der Kapillarschicht darstellen, so erhält (20)[1]) für die ebene Kapillarschicht die Gestalt:

$$\frac{H}{\zeta \cdot 0} - \frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{F \cdot \infty}{2\,v}.$$

Wir müssen darum die ebene Kapillarschicht abgesondert betrachten.

Die Relation (4), § 1 für die sphärische Kapillarschicht, kann auf folgende Weise geschrieben werden:

$$\frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\frac{R_1^3 + R_2^3}{2} - R^3}{R_2^3 - R_1^3}. \tag{21}$$

Es läßt sich nun zeigen, daß wenn man R_1 und R_2 durch R und ζ ($\zeta = R_2 - R_1$ = Dicke der Kapillarschicht) ausdrückt und die zweite und höhere Potenzen von ζ/R gegen die Einheit vernachlässigt, die rechte Seite von (21) übergeht in: $5\,\zeta/24\,R$, so daß:

$$\frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{5}{24}\frac{\zeta}{R}\text{[2]}). \tag{22}$$

Betrachten wir somit die ebene Kapillarschicht als einen Grenzfall der sphärischen ($R = \infty$), so würden wir deshalb für die ebene Kapillarschicht finden:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}. \tag{23}$$

Zu dem Punkt F (Fig. 4), wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in den Punkten H und K, soll somit nach unserer Theorie eine Dichte gehören, gegeben durch (23).

Stellen wir das thermodynamische Potential als Funktion von ϱ allgemein durch $\mu(\varrho)$ dar, so muß nicht allein $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$ sein, aber die folgende Gleichheit bestehen:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right). \tag{24}$$

Relation; p_N ist aber in diesem Fall nicht der Dampfdruck, sondern ein Druck, dessen Wert zwischen p_1 und p_2 liegt. Setzt man der Einfachheit halber $p_2 v_2 - p_1 v_1 (v_2 - v_1) = p$, so wird jetzt: $p_N v = p_1 - p_2/\varrho_1 - \varrho_2 + pv$ (vgl. Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VI, S. 431, Zeile 9 von unten).

[1]) Die Relation (20) gilt für einen Flüssigkeitstropfen. Für eine Dampfblase soll man eine der Seiten der Gleichung mit negativem Zeichen nehmen. [2]) Für eine Dampfblase hat man nur die rechte Seite negativ zu nehmen. In der Z. physik. Chem. **91** (1916) 664 kam ich auf etwas andere Weise zu (22).

Mit Hilfe der Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES für CO_2 fand ich hiermit genügend in Übereinstimmung:

Temperatur in Graden	$\mu(\varrho_1)$	$\mu(\varrho_2)$	$\mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right)$
0	3·262	3·278	3·252
20	3·886	3·885	3·881
30	4·167	4·172	4·176

wo für die Dichten die Werte von AMAGAT benutzt worden sind[1]).

Aus $\mu(\varrho_3) = \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right)$ können wir schließen: $\varrho_3 = \frac{\varrho_1+\varrho_1}{2}$, woraus in Zusammenhang mit (23) folgt: $\varrho = \varrho_3$.

Untersuchen wir statt den Fall $R = \infty$ das andere Extrem, d. h.: betrachten wir Tropfen minimaler Größe. Der „flüssige" Inhalt des kleinst denkbaren Flüssigkeitstropfens würde aus einer Molekel bestehen, die von allen Seiten durch eine unimolekulare sphärische Schicht umhüllt ist. Das würde, wie man leicht erkennt, für R_1, wenn l_1 den mittleren Abstand zweier Flüssigkeitsmolekeln darstellt, den Wert $1·5\, l_1$ ergeben. Ist ζ die Dicke der betreffenden Kapillarschicht, so können wir deshalb setzen: $R = R_1 + {}^1/_2\, \zeta = 1·5\, l_1 + 0·5\, \zeta$ oder:

$$R = (3\, l_1 + \zeta)/2\,^{2)}. \tag{25}$$

Wenn M das Molekulargewicht und N die LOSCHMIDTsche Zahl pro Mol darstellt, so ist: $l_1 = \sqrt[3]{M} / \sqrt[3]{N \varrho_1}$. Nach unserer Theorie soll nun die Dichte ϱ_1 des „Flüssigkeitstropfens" korrespondieren mit einem Punkt (Fig. 4), auf dem Flüssigkeitsast ein wenig unterhalb des Punktes A_8 gelegen. Berechnen wir nun z. B. für CO_2 bei 20° ϱ_1 (nach der Gleichung von KAMERLINGH ONNES), so finden wir $\varrho_1 = 0·81$ als Dichte bezüglich des Punktes A_8. Mit $N = 6·10^{23}$ finden wir:

$$l_1 = \frac{\sqrt[3]{44}}{10^7 \sqrt[3]{600 \cdot 0·81}} = 0·45\, \mu\mu.$$

Nun fand ich mit Hilfe der Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES im Zusammenhang mit meiner Theorie für die Dicke der ebenen Kapillarschicht (vgl. 20a) von CO_2 bei 20°: $\zeta = 2·5\, \mu\mu$. Da wir hier die Dicke der Kapillarschicht als unabhängig von ihrer

[1]) Für diese Werte wurde die Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES aufgestellt (vgl. Z. physik. Chem. **91** (1916) 651. Auch für 10° hat KAMERLINGH ONNES Formeln aufgestellt. Da sie aber nicht der Bedingung $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$ genügen, habe ich sie hier nicht benutzt. [2]) Vgl. für die Definition von R § 1.

Krümmung betrachten (vgl. oben), so können wir nach (25) für den Radius des Tröpfchens einen Wert erwarten von der Ordnung:

$$R = (3 \cdot 0{\cdot}45 + 2{\cdot}5)/2 = \text{etwa } 2\ \mu\mu.$$

Die Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES gibt andererseits für die Ordinaten der Punkte A_8 und C_8 bzw. $p_1 = 72{\cdot}4$ Atm. und $p_2 = 60{\cdot}9$ Atm. Nach KELVIN würden wir somit mit Hilfe des VERSCHAFFELTschen Wertes für die Oberflächenspannung $H = 1{\cdot}144$, in bester Übereinstimmung mit dem vorhergehenden, einen Wert in der Nähe von

$$R = \frac{2H}{p_1 - p_2} = \frac{2 \cdot 1{\cdot}144}{(72{\cdot}4 - 60{\cdot}9)\, 1{\cdot}0133 \cdot 10^6} = 2\ \mu\mu$$

finden.

Wenn wir den mittleren Abstand zwischen zwei benachbarten Dampfmolekeln durch l_2 darstellen, so gibt eine ähnliche Betrachtung für das Dampfbläschen minimaler Größe von CO_2, bei derselben Temperatur:

$$l_2 = \frac{\sqrt[3]{M}}{\sqrt[3]{N \varrho_2}} = \frac{\sqrt[3]{44}}{10^7 \sqrt[3]{600 \cdot 0{\cdot}165}} = 0{\cdot}76\ \mu\mu$$

und deshalb:

$$\underset{\min}{R} = \frac{3 \cdot 0{\cdot}45 + 2{\cdot}5}{2} = 2{\cdot}4\ \mu\mu,$$

während die KELVINsche Formel gibt:

$$R = \frac{2H}{p_1 - p_2} = \frac{2 \cdot 1{\cdot}144}{(52{\cdot}26 - 43{\cdot}26)\, 1{\cdot}0133 \cdot 10^6} = 2{\cdot}3\ \mu\mu.$$

Die Werte sind somit von derselben Ordnung fast als gleichwertig zu betrachten, wenn wir beachten, von welcher Art die berechnete Größe ist. Da es sich bei der Aufstellung von (25) nicht um eine exakte Größe, aber um eine Größenordnung handelt, könnten wir $R = R_1 + {}^1\!/_2\, \zeta$ setzen. Im allgemeinen habe ich aber nicht $R - R_1 = R_2 - R = {}^1\!/_2\, \zeta$ oder $R = (R_1 + R_2)/2$ gestellt. Wenn wir z. B. so gehandelt hätten bei der Ableitung von (22) aus (21), würden wir statt den Faktor ${}^5\!/_{24}$ in (22) den Faktor ${}^1\!/_4$ gefunden haben.

Da wir obige Betrachtung auch auf dem Meniscus anwenden dürfen (mit seinen anliegenden homogenen Phasen), der in Kapillaren niedergedrückten oder aufgestiegenen Flüssigkeiten, so sehen wir, daß der Radius der zugehörigen Kapillaren, einen Augenblick vorausgesetzt, daß man solche Kapillaren verfertigen könnte, oder daß sie sich in der Natur vorfinden[1]), wenigstens für CO_2 bei der betrachteten Temperatur von der Ordnung von 2 bis 3 $\mu\mu$ sein würde.

[1]) Nach den schönen Untersuchungen von ANDERSON (Z. physik. Chem. 88 (1914) 191), über der Struktur des Gels der Kieselsäure, sollen sich in dem Gel Poren vorfinden mit einem Halbmesser von 2·5 bis 2·8 $\mu\mu$.

Um die zugehörige Steighöhe der Flüssigkeit in der besagten Kapillare zu berechnen, bemerken wir, daß die in einer Kapillare aufgestiegene Flüssigkeit an der Stelle unmittelbar unterhalb des Meniscus, nicht eher von metastabil labil wird, bevor die Steigung so groß geworden ist, daß die Dichte an Ort und Stelle ihren kleinsten Wert hat, der somit mit dem Punkt A_1 in Fig. 4 korrespondiert, wo das spezifische Volumen (reziproker Wert der Dichte), angegeben durch die Abszisse von A_1, seinen Maximumwert erreicht hat. Die Steigung in der Kapillare würde natürlich enorm sein.

Für CO_2 bei 0° habe ich diese maximale Steigung berechnet. Natürlich können wir hier das Gesetz von Jurin nicht benutzen, da wir jetzt die Dichte der Flüssigkeit in der Kapillare nicht als eine Konstante betrachten können, wie die Gestalt des Kurventeils $HA_3A_2A_1$ (Fig. 4) genügend zeigt. Folgenderweise können wir aber die Berechnung machen.

Stellen wir den Druck und Dichte in einem Punkt der in der Kapillare gehobenen Flüssigkeit bzw. durch p und ϱ dar, sei g die Beschleunigung der Schwere und h die Höhe des betrachteten Punktes über dem Niveau der Flüssigkeit außerhalb der Kapillare, so ist bekanntlich:

$$dp = -g\varrho dh \text{ oder } v dp = -g dh. \tag{26}$$

Stellt μ das thermodynamische Potential in dem betrachteten Punkt dar und ist somit $v dp = d\mu$, so erhält man nach (26):

$$d\mu = -g dh. \tag{27}$$

Da wir nun g als eine konstante Größe betrachten wollen, finden wir also, wenn wir die Werte der thermodynamischen Potentiale in A_1 und H (Fig. 4) bzw. durch μ und μ_0 angeben, durch Integration von (27) für die maximale Steighöhe:

$$h_{\text{max.}} = (\mu_0 - \mu)/g\,^{1)}. \tag{28}$$

Die Gleichung von Kamerlingh Onnes wird für Kohlensäure bei 0° (p in Atm.):

$$pv_A = 1{\cdot}00706 - \frac{7{\cdot}0409 \cdot 10^{-3}}{v_A} + \frac{14{\cdot}904 \cdot 10^{-6}}{v_A^2} - \frac{43{\cdot}362 \cdot 10^{-12}}{v_A^4} + \frac{120 \cdot 10^{-18}}{v_A^6} - \frac{32{\cdot}605 \cdot 10^{-24}}{v_A^8}.$$

Hierbei ist immer: $v_A = 10^{-3}/\varrho \cdot 1{\cdot}9771$, wo ϱ die Dichte darstellt.

[1]) Man kann das Integral von (27) auch auffassen als einen speziellen Fall der Gibbsschen Gleichgewichtsbedingung: $\mu + V =$ Konstante; μ stellt wieder das thermische Potential dar, während V jetzt mehr allgemein das Potential des Vektorfeldes angibt.

Durch Integration erhalten wir hieraus für das thermodynamische Potential:

$$\mu = -2{\cdot}3188 \log \cdot v_A - \frac{14{\cdot}0818 \cdot 10^{-3}}{v_A} + \frac{22{\cdot}356 \cdot 10^{-6}}{v_A^2} - \frac{54{\cdot}202 \cdot 10^{-12}}{v_A^4} + \frac{140 \cdot 10^{-18}}{v_A^6} - \frac{36{\cdot}728 \cdot 10^{-24}}{v_A^8}.$$

Da es sich im Zähler von (28) um eine Differenz handelt, war es überflüssig, eine Konstante zuzufügen.

Die Berechnung gibt:

$$\mu_0 - \mu = (0{\cdot}3518 \cdot 10^3 \cdot 1{\cdot}0133 \cdot 10^6)/1{\cdot}9771,$$

woraus mit $g = 981$: $h_{\text{max.}} = 1{\cdot}8378 \cdot 10^5$ cm oder etwa 1840 m.

Für jedes Tröpfchen oder Bläschen oder wie man auch sagen kann, für jeden Meniscus einer in einer Kapillare aufgestiegenen oder niedergedrückten Flüssigkeit, gehören in Fig. 4, wie wir gesehen haben, sechs Größen zusammen. Sie sind: ϱ_1, ϱ_2, ϱ, p_1, p_2 und p_T; ϱ_1 und ϱ_2 sind die Dichten der homogenen Phasen, welche die kugelschalenförmige Kapillarschicht einschließen, während ϱ die mittlere Dichte der Kapillarschicht selbst angibt; p_1 und p_2 sind die zugehörigen Drucke in den homogenen Phasen, während p_T den tangentialen Druck in der Kapillarschicht darstellt.

So gehören die Dreizahlpunkte A_7, B_7 und C_7 zu einem Tropfen. Als zusammengehörige Größen berechnete ich z. B. für CO_2 bei 20°, mit Hilfe der Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES: $\varrho_1 = 0{\cdot}78$, $\varrho_2 = 0{\cdot}199$, $\varrho_3 = 0{\cdot}436$, $p_1 = 60{\cdot}6$ Atm., $p_2 = 57{\cdot}2$ Atm. und $p_3 = 54{\cdot}7$ Atm.

Man findet nun mittels (22) und (20) für den Ausdruck

$$(p_1 + p_2)/2 - p_T/p_1 - p_2$$

den Wert 1·231, während völlig unabhängig von kapillartheoretischen Formeln mit Hilfe der Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES 1·235 gefunden wurde.

Die mathematischen Werte ϱ_3 und p_3 nach der Isotherme von KAMERLINGH ONNES befriedigen deshalb gleichzeitig der rein kapillartheoretischen Gleichung (20)[1]). Für eine Dampfblase berechnete ich a. a. O. für CO_2 bei derselben Temperatur, als zusammengehörige Größen: $\varrho_1 = 0{\cdot}7$, $\varrho_2 = 0{\cdot}168$, $\varrho_3 = 0{\cdot}58$, $p_1 = 45{\cdot}38$, $p_2 = 53{\cdot}74$ und $p_3 = 45{\cdot}13$ Atm., während mit Hilfe von (20) und (22), $p_T = 44{\cdot}1$ Atm. gefunden wurde. Die Werte differieren deshalb um 2%. Ebenfalls für ein Dampfbläschen findet man für CO_2 bei 20° als zusammen-

[1]) Z. physik. Chem. **91** (1916) 668.

gehörige Größen: $\varrho_1 = 0.750$, $\varrho_2 = 0.180$, $\varrho_3 = 0.500$, $p_1 = 52.60$, $p_2 = 55.46$ und $p_3 = 50.380$ Atm., während für p_T mittels (20) und (22) $p_T = 49.1$ Atm. gefunden wird. Die Differenz zwischen p_3 und p_T ist deshalb etwa 1.5 Atm. Wie man sich leicht überzeugt, ist aber die Differenz zwischen $(\varrho_1+\varrho_2)/2$ und ϱ_3 relativ klein, so daß eine kleine Abänderung in den Werten ϱ_1, ϱ_2 oder ϱ_3, einen sehr merkbaren Einfluß auf den Wert von ζ/R ergeben würde. Überdies soll beachtet werden, wie wir es mit einem interpolierten Teil der Isotherme zu tun haben. Eine völlige Übereinstimmung war nicht zu erwarten.

Wird die ebene Kapillarschicht als Grenzfall der sphärischen betrachtet, so ist nach (22) für die ebene Kapillarschicht: $\varrho = (\varrho_1+\varrho_2)/2$ und nach der Tabelle für die Werte von $\mu(\varrho_1)$, $\mu(\varrho_2)$ und $\mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right)$ ist $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right)$. Im Zusammenhang mit $\mu(\varrho_3) = \mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$ könnten wir hieraus schließen: $\varrho = \varrho_3$.

Die entsprechende Eigenschaft für die sphärische Kapillarschicht können wir ohne Kenntnis von der Dicke ζ der Schicht nicht zeigen.

Substituieren wir in (22) für R den KELVINschen Ausdruck $2\,H/p_1 - p_2$, so wird:

$$\varrho = \frac{\varrho_1+\varrho_2}{2} - \frac{5\,\zeta(p_1-p_2)}{48\,H}(\varrho_1-\varrho_2). \tag{29}$$

Es handelt sich hier um die Kapillarschicht eines Flüssigkeitstropfens.

Nach verschiedenen Weisen habe ich Berechnungen über die Dicke der Kapillarschicht gemacht und für CO_2 bei 20°, Werte gefunden, welche auf 2.5 bis 3 $\mu\mu$ gestellt werden können. Betrachten wir nun wieder den schon studierten Tropfen von CO_2 bei 20°, so gibt (29):

$$\varrho = 0.489 - \frac{5\,\zeta(60.6-57.2)\cdot 1.0133\cdot 10^6}{48\cdot 1.16}\cdot 0.581.$$

Mit $\zeta = 2.5$ und 3 $\mu\mu$ finden wir bzw. $\varrho = 0.489 - 0.045 = 0.444$ und $\varrho = 0.489 - 0.054 = 0.435$, während wir oben mit Hilfe der Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES $\varrho_3 = 0.436$ fanden. Auf ähnliche Weise finden wir für das a. a. O. studierte Bläschen:

$$\varrho = \frac{0.75+0.182}{2} + 0.57\,\frac{5\cdot 3\cdot 10^{-7}\cdot 2.86\cdot 1.0133\cdot 10^6}{48\,H} = 0.510.$$

$$(\zeta = 3\cdot 10^{-7}\ \text{cm.})$$

Mit $\zeta = 2.5\cdot 10^{-7}$ cm würden wir $\varrho = 0.466 + 0.036 = 0.502$ gefunden haben, während wir mit Hilfe der Zustandsgleichung von KAMER-

LINGH ONNES, deren Aufstellung natürlich nichts mit kapillartheoretische Betrachtungen zu schaffen hat, den Wert $\varrho_3 = 0{\cdot}498$ (praktisch $= 0{\cdot}5$) fanden.

Nach Formel (20a) ist die Dicke der ebenen Kapillarschicht gegeben durch:

$$\zeta = H/(p_N - p_T). \tag{20a}$$

Für CO_2 bei 20° ist der „gewöhnliche" Dampfdruck: $p_N = 56{\cdot}3$ Atm. (AMAGAT). Weiter soll nach unserer Theorie der tangentiale Druck in der ebenen Kapillarschicht denselben Wert haben als die Ordinate des Punktes F in Fig. 1. Wir fanden in dem hier betrachteten Fall für diese Ordinate: 51·79 Atm. Mit dem VERSCHAFFELTschen Wert $H = 1{\cdot}16$ wird somit nach (20a):

$$\zeta = \frac{1{\cdot}16}{(56\cdot 3 - 51{\cdot}79)\, 1{\cdot}0133 \cdot 10^6} = \frac{1{\cdot}16}{4{\cdot}57} = 2{\cdot}54\ \mu\mu. \tag{30}$$

Betrachten wir die Dicke ζ der Kapillarschicht als unabhängig von der Krümmung[1] (vgl. oben), so müssen wir bei obiger Berechnung von ϱ nach (30) $\zeta = 2{\cdot}54\ \mu\mu$ nehmen. Auf diese Weise würden wir erhalten haben für den Tropfen: $\varrho = 0{\cdot}489 - 0{\cdot}046 = 0{\cdot}443$, während $\varrho_3 = 0{\cdot}436$ ist; und für das Bläschen: $\varrho = 0{\cdot}466 + 0{\cdot}037 = 0{\cdot}503$, während $\varrho_3 = 0{\cdot}498$ ist (praktisch: $0{\cdot}5$). Sowohl meine theoretischen Betrachtungen, wobei die Kapillarschicht als eine stetige Übergangsschicht zwischen den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) betrachtet wird und die darauffolgenden thermodynamischen Betrachtungen und späteren Berechnungen mittels der Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES, sollen nun meine These: $v = v_3$ und $p_T = p_3$ bestätigen; ich stellte meine These in folgender Weise auf:

Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Ordinaten den tangentialen Druck p_T und die Dichte der betreffenden Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der Isotherme.

Wir betrachten nämlich bei der Temperatur, wofür die Isotherme aufgestellt ist, die ganze Menge von Tropfen und Blasen, welche bei dieser Temperatur möglich sind. Zu jedem Tropfen und zu jeder

[1]) Natürlich bei einer bestimmten Temperatur (R und T sind die unabhängigen Parameter).

Blase gehört eine Kapillarschicht. Die Werte der mittleren Dichte und des tangentialen Druckes jeder Kapillarschicht denken wir uns nun als Koordinate eines Punktes im Diagramm dieser Isotherme.

Anhang.

In § 2 sollen die Ausdrücke (7) und (7a) identisch sein, so daß:

$$p_T dV - \frac{HV}{R}\left\{\frac{(R^3+2R_2^3)\,dR_1^3-(R^3+2R_1^3)\,dR_2^3}{(R_2^3-R_1^3)^2}\right\} = p_2F_2dR_2 - p_1F_1dR_1. \tag{I}$$

Das wollen wir hier beweisen.

Leicht überzeugt man sich von der Identität folgender Gleichung:

$$\begin{aligned}&(p_1-p_T)F_1dR_1-(p_2-p_T)F_2dR_2\\ &\quad = p_1F_1dR_1-p_2F_2dR_2+p_T(F_2dR_2-F_1dR_1);\end{aligned}$$

da $F_2dR_2-F_1dR_1$ nichts anderes ist als die Volumänderung der kapillaren Phase, können wir die Identität ersetzen durch:

$$p_2F_2dR_2-p_1F_1dR_1=(p_2-p_T)F_2dR_2-(p_1-p_T)F_1dR_1+p_T\,dv. \tag{II}$$

Nun ist offenbar, wenn R die in § 2 scharf definierte Größe ist: $F:F_1=R^2:R_1^2$ oder $FR_1^2=F_1R^2$ und ebenfalls: $FR_2^2=F_2R^2$. Weiter hat F/V[1]) für eine Menge Tropfen gleichen Radius denselben Wert wie für einen einzelnen Tropfen, es ist somit:

$$F/V=4\pi R^2/\frac{4}{3}\pi(R_2^3-R_1^3)=3R^2(R_2^3-R_1^3). \tag{III}$$

Rechts in (II) können wir also statt $(p_1-p_T)F_1dR$ schreiben: $(p_1-p_T)F\frac{R_1^3}{R^3}dR_1$ und weiter nach (III): $3V(p_1-p_T)R_1^2dR_1/R_2^3-R_1^3$. Ebenfalls ist: $(p_2-p_T)F_2dR_2=3\;V(p_2-p_T)R_2^2dR_2/R_2^3-R_1^3$.

Die rechte Seite von (II) wird deshalb:

$$3\,V\frac{(p_2-p_T)R_2^2dR_2-(p_1-p_T)R_1^2dR_1}{R_2^3-R_1^3}+p_TdV. \tag{IV}$$

Nun ist nach (20a) und die bezügliche Fußnote: $HF=(p_N-p_T)v$ und nach Kelvin: $p_1-p_2=\frac{2H}{R}$. Wir finden somit:

$$(p_N-p_T)v=\frac{1}{2}F(p_1-p_2)R$$

oder im Zusammenhang mit (III):

$$\frac{p_N-p_T}{p_1-p_2}=\frac{FR}{2V}=\frac{1}{2}\frac{3R^3}{R_2^3-R_1^3}. \tag{V}$$

[1]) V = Volumen der gesamten Kapillarschichten der Tropfen gleichen Radius.

Nach Fußnote zu (20a) § 3 ist $p_N v = \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + pv$. Im Zusammenhang mit der Relation: $HF = (p_N - p_T)v$ erhalten wir deshalb:

$$p_N - p = \frac{\varrho}{\varrho_1 - \varrho_2}(p_1 - p_2); \quad \left(\text{wo } p = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1}\right).$$

Folgende Gleichung ist eine Identität:

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = p + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \frac{p_1 - p_2}{2}.$$

Aus den letzten zwei Relationen folgt:

$$\frac{p_N - \frac{p_1 + p_2}{2}}{p_1 - p_2} = \frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2}. \text{ [1]}$$

Im Zusammenhang mit (21) § 3 ist somit:

$$\frac{\frac{p_1 + p_2}{2} - p_N}{p_1 - p_2} = \frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\frac{R_1^3 + R_1^3}{2} - R^3}{R_2^3 - R_1^3}. \tag{VI}$$

Aus (V) und (VI) folgt:

$$\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T = \frac{R_1^3 + R_2^3 + R^3}{R_2^3 - R_1^3} \cdot \frac{H}{R}, \tag{VII}$$

denn nach KELVIN ist: $\quad p_1 - p_2 = \frac{2H}{R}$. (VIII)

Mit Hilfe von (VII) und (VIII) findet man:

$$p_1 - p_T = \frac{2R_2^3 + R^3}{R_2^3 - R_1^3} \cdot \frac{H}{R} \quad \text{und} \quad p_2 - p_T = \frac{2R_1^3 + R^3}{R_2^3 - R_1^3} \cdot \frac{H}{R}.$$

Durch Substitution dieser Ausdrücke für $p_1 - p_T$ und $p_2 - p_T$ in (II) findet man (I).

Zusammenfassung.

In § 1 wird darauf hingewiesen, daß die bekannten Relationen: $u_0 = H - T\frac{dH}{dT}$ und $s_0 = -\frac{dH}{dT}$ auch für die sphärische Kapillarschicht streng bewiesen sind. Allein ist es nötig, eine scharfe Definition für den Radius der Kapillarschicht zu geben.

§ 2. Sind u, s, p_T, v nacheinander die Energie, Entropie, der tangentiale Druck und das spezifische Volumen der kapillaren Phase pro Masseeinheit, so wird gezeigt, daß der Ausdruck $u - Ts + p_T v$ im Sinne von GIBBS betrachtet werden kann als das thermodynamische Potential der kapillaren Phase. Das Potential in der kapillaren Phase hat denselben Wert wie die Potentialen in der

[1] In Determinantenform: $\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \varrho_1 & \varrho_2 & \varrho \\ p_1 & p_2 & p_N \end{vmatrix} = 0.$

flüssigen und dampfförmigen Phase. In seiner berühmten Arbeit hat GIBBS diese Gleichheit nur hypothetisch eingeführt[1]).

§ 3. Sowohl durch theoretische Betrachtungen, wie durch Berechnungen mittels der Isothermen von KAMERLINGH ONNES, wird im Zusammenhang mit vorherigen Bemerkungen, eine früher von mir aufgestellte These weiter bestätigt. Wir betrachten nämlich bei der Temperatur, wofür die Isotherme aufgestellt ist, die ganze Menge von Tropfen und Blasen, welche bei dieser Temperatur möglich sind. Zu jedem Tropfen und zu jeder Blase gehört eine Kapillarschicht. Die Werte der mittleren Dichte und des tangentialen Druckes jeder Kapillarschicht (einschließlich der ebenen Kapillarschicht) denken wir uns nun als Koordinaten eines Punktes im Diagramm dieser Isotherme. Wir können dann unsere These folgendermaßen aussprechen: ,,Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht[2]), welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Koordinaten den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht (den tangentialen Druck) und das spezifische Volumen dieser Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der Isotherme.“

[1]) Vgl. die Übersetzung dieser Arbeit durch W. OSTWALD: S. 261, Gleichung (477) und S. 264, Gleichung (492). [2]) Einschließlich der ebenen Kapillarschicht als Grenzfall (Radius = ∞).

Integrale Lösungswärmen L_m von $NaCl$ in D_2O-H_2O-Mischungen bei 25° C.

Von

E. Lange und **W. Martin.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 36.)

Die Lösungswärmen L_m von $NaCl$ in D_2O-H_2O-Mischungen (Endkonzentration m jeweils $=0{\cdot}45$ Mol $NaCl/100$ Mol Wasser) ändern sich mit steigendem D-Gehalt geradlinig von $L_m^{H_2O}=-1{\cdot}019$ kcal in reinem H_2O bis zu $L_m^{D_2O}=-1{\cdot}577 \pm 0{\cdot}008$ kcal in reinem D_2O. Dies ist zunächst von praktischer Bedeutung, indem es jetzt möglich ist, in nicht ganz reinem D_2O gemessene Lösungswärmen geradlinig auf solche in beliebigen D_2O-H_2O-Mischungen und in reinem D_2O umzurechnen. Theoretisch bedeutet dieser Befund, daß bei der Ionenhydratation in D_2O-H_2O-Mischungen die HDO-Moleküle energetisch in der Mitte zwischen den D_2O- und H_2O-Molekülen liegen.

I. Fragestellung.

In einer vor kurzem von den Verfassern durchgeführten Untersuchung[1]) der Isotopenwirkung zweiter Art von 16 Alkalihalogeniden, d. h. des Unterschiedes von in schwerem und leichtem Wasser gemessenen Lösungswärmen dieser Salze, stand als Lösungsmittel ein zunächst 98·4%iges D_2O zur Verfügung, dessen D-Gehalt sich im Laufe der Untersuchung verringert hatte. Es tauchte also die Frage auf, ob es erlaubt sei, die erhaltenen Meßergebnisse auf 100%iges D_2O zu extrapolieren. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit zu untersuchen, ob die Isotopenwirkung der Lösungswärmen geradlinig mit dem D-Gehalt des Wassers ansteigt.

Es sei zunächst versucht, sich theoretisch über diese Frage klar zu werden.

In einer solchen Mischung aus schwerem und leichtem Wasser liegen bekanntlich außer H_2O- und D_2O-Molekülen noch HDO-Moleküle vor. Das zwischen diesen Molekülen bestehende Gleichgewicht verschiebt sich mit steigendem D-Gehalt so, daß z. B. die Konzentration von D_2O-Molekeln keineswegs geradlinig mit dem D-Gehalt ansteigt. Beispielsweise enthält eine Mischung von 50% D-Gehalt nahezu 50 Molproz. HDO, 25 Molproz. D_2O und 25 Molproz. H_2O.

[1]) Lange, E. und Martin, W., Über Lösungswärmen von Salzen in schwerem Wasser. Z. Elektrochem. **42** (1936) 662.

Eine mit dem D-Gehalt geradlinig ansteigende Lösungswärme würde bedeuten, daß reines HDO eine gerade halb so große Isotopenwirkung ausüben würde wie reines D_2O.

Nun weist tatsächlich eine D_2O-H_2O-Mischung in einigen Eigenschaften, z. B. bei der Dichte, beim Brechungsindex, bei der Schmelztemperatur, bei der Siedetemperatur und bei der kritischen Temperatur einen geradlinigen Anstieg mit dem D-Gehalt auf[1]). D. h. in diesen Fällen nimmt das HDO-Molekül eine Mittelstellung zwischen dem D_2O- und dem H_2O-Molekül ein. Andere Eigenschaften dagegen, wie etwa die Schmelzwärme[2]), zeigen immerhin deutliche Abweichungen von dem geradlinigen Anstieg mit dem D-Gehalt. Bezüglich der Verdampfungswärmen[3]) ist die Frage nach der Geradlinigkeit bis heute wohl noch nicht endgültig geklärt.

Eine Reihe anderer Eigenschaften von D_2O-H_2O-Gemischen, bei denen offensichtliche Abweichungen vom geradlinigen Verhalten vorliegen, wie etwa katalytische Wirkungen[4]), können hier allerdings

[1]) Eine kurze Zusammenstellung solcher geradlinig mit dem D-Gehalt sich verändernder Eigenschaften findet sich, zum Teil nach deren eigenen Untersuchungen, bei RIESENFELD, E. H. und CHANG, T. L., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 61 sowie (B) **33** (1936) 120, 127.

[2]) Nach L. JACOBS (Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 819) beträgt die latente molare Schmelzwärme von reinem D_2O 1525 cal, von reinem H_2O 1430 cal und von einer D_2O-H_2O-Mischung vom D-Gehalt 0·5 1494 cal. Die Schmelzwärme dieser Mischung liegt also um etwa 16 cal höher, als es der Geradlinigkeit entsprechen würde. Allerdings dürften diese Angaben noch merkliche Unsicherheiten, zum Teil bis zu 40 cal, enthalten. Vgl. hierzu die Angaben von L. JACOBS mit denen von BARTHOLOMÉ, E. und CLUSIUS, K., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 167, sowie von BROWN, R. S., BARNES, W. H. und MAASS, O., Canad. J. Research **12** (1935) 699 und LA MER, V. K. und BAKER, W. N., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2641.

[3]) Bis jetzt ist es noch nicht sicher, ob die Verdampfungswärme einer H_2O-D_2O-Mischung vom D-Gehalt 0·5 in der Mitte liegt zwischen der Verdampfungswärme des reinen H_2O und des reinen D_2O, oder näher bei der des reinen D_2O. Siehe hierzu DOEHLEMANN, E. und LANGE, E., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 307. HORIUTI, I. und OKAMOTO, G., Bull. chem. Soc. Japan **10** (1935) 503. WAHL, M. H. und UREY, H. C., J. chem. Physics **3** (1935) 411 und RIESENFELD, E. H. und CHANG, T. L., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 120 und 127.

[4]) Nach PH. GROSS, H. SUESS und H. STEINER (Naturwiss. **22** (1934) 662) verläuft z. B. die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion in D_2O-H_2O-Gemischen nicht geradlinig. Auch die Kurven der Leitfähigkeit von Salzsäure und Überchlorsäure in D_2O-H_2O-Gemischen sind nicht geradlinig (FINK, A., GROSS, PH. und STEINER, H., Wiener Mh. Chem. **66** (1935) 111). Die Verfasser verweisen bei der Deutung dieser Abweichungen von der Geradlinigkeit auf die Rolle der verschiedenen Hydroxoniumionen, besonders in 50%iger Mischung, nämlich H_3O^+,

wohl kaum zum Vergleich herangezogen werden, da es sich bei ihnen nicht um die hier allein zu erörternden Wirkungen der neutralen Moleküle, sondern um spezifische Eigenschaften der verschiedenen H^+-, D^+-, OH^--, OD^--Ionen handelt. Bei diesen sind außer ganz anderen, individuellen Eigenschaften die Konzentrationsverhältnisse erheblich verwickelter[1]) als hinsichtlich der neutralen Moleküle.

Wenn also offensichtlich die aufgeworfene Frage nach der Abhängigkeit der Lösungswärme eines Salzes vom D-Gehalt des Wassers nicht theoretisch zu entscheiden war, so mußte sie durch den Versuch gelöst werden, und zwar durch möglichst genaue Bestimmung einer leicht meßbaren Lösungswärme eines geeigenten Salzes in verschiedenen Wasserarten von steigendem D-Gehalt.

II. Gründe für die Verwendung des *NaCl*.

Unter den verschiedenen, in Betracht kommenden Salzen fiel die Wahl auf das $NaCl$. Die Vorteile beruhen auf seiner Reinheit, es kristallisiert normalerweise ohne Kristallwasser und ist nicht merkbar wasseranziehend. Es läßt sich daher ohne besondere Vorkehrungsmaßnahmen an freier Luft in Pillen pressen, wie dies für die Versuche erforderlich ist. Die Auflösungsgeschwindigkeit dieser nicht bröckelnden Pillen ist, verglichen mit der im Calorimeter angewandten Kompensationsheizung, gerade von der richtigen Größe, um eine möglichst isotherme und daher besonders genaue Messung der kleinen Wärmetönungen durchführen zu können. Daß $NaCl$ hierbei Wärme verbraucht, erfordert die elektrische Aufheizung in der gleichen Calori-

---

D_3O^+, H_2DO^+, HD_2O^+. Man hat es jedoch in diesen drei Fällen mit verwickelteren Verhältnissen, nämlich mit einem sogenannten Isotopeneffekt dritter Art zu tun, d. h. sowohl das Lösungsmittel als auch der gelöste Stoff sind in diesen drei Fällen verschieden. Denn der Rohrzucker, wie auch die Salz- und Überchlorsäure, liegen, je nachdem wir H_2O oder D_2O oder D_2O-H_2O-Mischung als Lösungsmittel haben, als die betreffende leichte oder schwere Verbindung bzw. als ein Gemisch aus leichter und schwerer Verbindung vor. Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei den Lösungswärmen-Unterschieden von in D_2O bzw. H_2O nicht austauschbaren Salzen um eine Isotopenwirkung zweiter Art.

[1]) Nach experimentellen Untersuchungen von H. Erlenmeyer und A. Epprecht (Helv. chim. Acta **19** (1936) 677) ist das Verhältnis der Konzentration der H^+-Ionen zu D^+-Ionen in einer H_2O-D_2O-Mischung vom D-Gehalt 0·5 nicht $=1$, sondern $=5{\cdot}08$. Auch aus diesem Grunde ist es also verständlich, daß in Fällen, wie bei der Esterverseifung, Rohrzuckerinversion und Leitfähigkeit, wo es auf die Wirkung der Ionen ankommt, in Mischungen aus leichtem und schwerem Wasser ein nicht geradliniges Verhalten zutage tritt.

meterhälfte, in der die Auflösung erfolgt. Dadurch entfallen etwaige kleine Umrechnungen (und Fehlerquellen) wegen des verschiedenen Wasserwertes der beiden Hälften. Sie sind immer dann nötig, wenn, wie bei exothermen Vorgängen, die Kompensationsheizung in der Calorimeterhälfte erfolgen muß, in der die Reaktion nicht stattfindet.

Günstig ist auch, daß die Lösungswärme für $NaCl$ verhältnismäßig klein ist, weil auf diese Weise die Isotopenwirkung einen verhältnismäßig großen Unterschied bedingt.

Schließlich kommt auch noch ein Umstand den Auswertungen der an $NaCl$ durchgeführten Messungen zustatten: Zweifellos wäre es auch für die vorliegende Fragestellung am günstigsten, wenn man die Lösungswärmen jeweils in unendlicher Verdünnung ermitteln könnte. Denn auch für die Prüfung, ob geradliniges Ansteigen mit dem D-Gehalt vorliegt, können die bei endlichen Konzentrationen stets auftretenden interionischen Kraftwirkungen in gewisser Hinsicht Störungen bedeuten. Da natürlich unmittelbare Messungen stets nur in endlichen Konzentrationen möglich sind, sind hierzu jeweils entsprechende integrale Verdünnungswärmen erforderlich.

Solche Verdünnungswärmen liegen für H_2O-Lösungen bis zur größten Verdünnung[1]) und für D_2O-Lösungen[2]) bis herunter zu 0·05 mol. $NaCl$-Lösungen vor, nicht aber für wässerige Lösungen mit dazwischen liegendem D-Gehalt. Wenn somit die Bestimmung der Lösungswärmen in unendlicher Verdünnung in Wasser verschiedenen D-Gehaltes nicht möglich ist, so scheint es praktisch gleichwertig, Lösungswärmen bei endlichen, aber stets gleichen molaren Konzentrationen zu vergleichen.

Auch dies läßt sich praktisch nur mit gewisser Annäherung erreichen. Man kann jedoch dafür sorgen, daß der Konzentrationsbereich der verschiedenen, miteinander zu vergleichenden Lösungswärmen so eng bleibt, daß die Verdünnungswärmen, die man für die Umrechnung der gemessenen Lösungswärmen auf eine gemeinsame, innerhalb dieses Bereiches liegende mittlere Konzentration (= 0·45 Mol $NaCl$/100 Mol Wasser) braucht, keine größere Ungenauigkeit hereinbringen als durch die ohnehin vorhandenen Meßfehler bedingt wird.

---

[1]) Robinson, A. L. und Gulbransen, E. A., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1311 und **56** (1934) 2639; sowie Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. III, S. 2803.

[2]) Nach Birnthaler, W. und Lange, E., bisher unveröffentlicht.

III. Messungen und Auswertungen.

Zur Messung wurde das schon in der vorigen Arbeit (a. a. O.) erwähnte Differentialcalorimeter und die dort beschriebene Pipette mit der Deckglocke über dem Wasser benutzt. Der *D*-Gehalt des Wassers wurde wiederum mit einem Interferometer bestimmt, welches unter anderem mit reinem H_2O und mit 99·6%igem D_2O geeicht war. Die Messungen wurden, wie früher, bei 25° C vorgenommen. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 und Bild 1 ersichtlich.

Tabelle 1. Unterschiede der Lösungswärmen (= Isotopenwirkungen) von *NaCl* in D_2O-H_2O-Mischungen steigenden *D*-Gehaltes gegenüber reinem H_2O, $= L_m^{\text{Mischung}} - L_m^{H_2O}$, gemessen bei 25° C.

1	2	3	4	5	6	7
Versuch Nr.	*D*-Gehalt des Wassers in Molproz.	Endkonz. *m* der Lösung in Mol *NaCl* auf 100 Mol D_2O-H_2O-Mischung	Integrale Lösungswärme L_m^{Mischung} von *NaCl* in D_2O-H_2O-Mischung in kcal je Mol *NaCl*	Korrektur zur Umrechnung auf eine gemeinsame Mittelkonz. = 0·45 Mol *NaCl*/100 Mol Mischung in kcal/Mol *NaCl*	Integrale Lösungswärme in der D_2O-H_2O-Mischung nach der Umrechnung (kcal)	Isotopenwirkung = $L_m^{\text{Mischung}} - L_m^{H_2O}$ in kcal/Mol *NaCl*
1	9·20	0·641	− 1·065	− 0·002	− 1·067	− 0·048
2	18·90	0·289	− 1·142	+ 0·003	− 1·139	− 0·120
3	26·00	0·452	− 1·173	0·000	− 1·173	− 0·154
4	34·00	0·490	− 1·203	− 0·001	− 1·204	− 0·185
5	48·08	0·572	− 1·295	− 0·006	− 1·301	− 0·282
6	51·60	0·389	− 1·314	+ 0·003	− 1·311	− 0·292
7	60·44	0·531	− 1·367	− 0·005	− 1·372	− 0·353
8	62·46	0·395	− 1·371	+ 0·003	− 1·368	− 0·349
9	69·60	0·516	− 1·407	− 0·005	− 1·412	− 0·393
10	80·90	0·370	− 1·469	+ 0·007	− 1·462	− 0·443
11	81·70	0·511	− 1·463	− 0·005	− 1·468	− 0·449
12	83·20	0·336	− 1·486	+ 0·010	− 1·476	− 0·457
13	95·20	0·413	− 1·552	+ 0·003	− 1·549	− 0·530
14	99·60	0·613	− 1·552	− 0·019	− 1·571	− 0·552
15	98·85	0·392	− 1·566	+ 0·006	− 1·560	− 0·541
16	98·85	0·430	− 1·566	− 0·002	− 1·568	− 0·549
	100·00	0·450	extrapoliert		− 1·577	− 0·558 ± 0·008

Der zu der gewählten gemeinsamen mittleren Konzentration 0·45 Mol *NaCl*/100 Mol Mischung gehörige jeweilige Vergleichswert der Lösungswärme in leichtem Wasser beträgt $L_m^{H_2O} = -1·019$ kcal. Dieser Wert, von den in Spalte 6 angegebenen Lösungswärmen jeweils in Abzug gebracht, ergibt die in Spalte 7 angegebenen Isotopenwirkungen von *NaCl* für die einzelnen D_2O-H_2O-Mischungen.

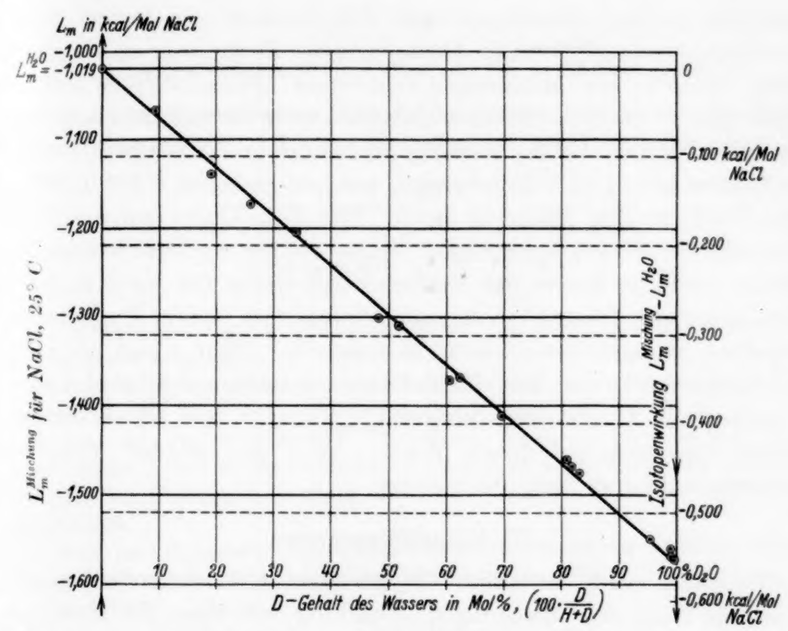


Bild 1. Abhängigkeit der Lösungswärme L_m^{Mischung} von $NaCl$ und der Isotopenwirkung ($L_m^{\text{Mischung}} - L_m^{H_2O}$) vom D-Gehalt des Wassers, bei 25° C.

Zur Berechnung des Unterschiedes (= Isotopenwirkung) der gemessenen Lösungswärmen in den verschiedenen D_2O-H_2O-Mischungen gegenüber der Lösungswärme in reinem H_2O war ein genauer Vergleichswert in reinem H_2O für die gewählte mittlere Konzentration von 0·45 Mol $NaCl$/100 Mol Wasser erforderlich. Derselbe wurde erhalten durch Zugrundelegung der Lösungswärme von $NaCl$ in H_2O bei der Konzentration 2 Mol $NaCl$/100 Mol H_2O ($L_m = -0{\cdot}890$ kcal[1]) als Ausgangswert, unter Heranziehung der Verdünnungswärmen für $NaCl$[2]).

Der sich hierbei für die gewählte Mittelkonzentration von 0·45 Mol $NaCl$/100 Mol H_2O ergebende Vergleichswert in H_2O beträgt $L_m = -1{\cdot}019$ kcal/Mol $NaCl$. Man erhält dann die Isotopenwirkung $L_m^{\text{Mischung}} - L_m^{H_2O}$, indem man diesen Vergleichswert $L_m^{H_2O} = -1{\cdot}019$ kcal

[1]) Wüst, J. und Lange, E., Z. physik. Chem. **116** (1925) 202; sowie Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. I, S. 842. [2]) Robinson, A. L. und Gulbransen, E. A., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1311 und **56** (1934) 2639; sowie Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. III, S. 2803.

von den in dem jeweiligen D_2O-H_2O-Gemisch erhaltenen $NaCl$-Lösungswärmen L_m^{Mischung} in Abzug bringt. Zuvor war es allerdings nötig, diese in den Mischungen erhaltenen Lösungswärmen auf die gemeinsame gewählte Mittelkonzentration (0·45) umzurechnen, da die tatsächlichen, bei der Messung vorhandenen Konzentrationen der 16 Meßpunkte nicht 0·45 betrugen, sondern zwischen 0·289 bis 0·641 Mol $NaCl$/100 Mol Mischung lagen. Für diese Umrechnung auf die gemeinsame Mittelkonzentration wurde die im unterzeichneten Institut ermittelte Kurve der Verdünnungswärmen für $NaCl$ in D_2O[1]) herangezogen. Diese Umrechnung erfolgte mit den in Spalte 5 der Tabelle 1 angegebenen kleinen Korrekturen. Man erhält sie sinngemäß aus den zu dem betreffenden Konzentrationsgebiet gehörenden, intermediären Verdünnungswärmen $V_{m_1 m_2}$ für H_2O- bzw. D_2O-Lösungen, indem man zwischen diesen Werten, dem tatsächlichen D-Gehalt entsprechend, geradlinig interpoliert.

IV. Schlußfolgerungen.

Wie man sieht, verlaufen die gemessenen Lösungswärmen des $NaCl$ in D_2O-H_2O-Mischungen geradlinig mit dem D-Gehalt des Lösungswassers. Das bedeutet, daß reines HDO tatsächlich eine genau halb so große Isotopenwirkung aufweist wie reines D_2O.

Es dürfte wohl durchaus berechtigt sein, die hier für $NaCl$ gewonnenen Ergebnisse ohne weiteres auch auf die anderen, früher gemessenen einfachen Salze zu übertragen. Die praktische Bedeutung dieses Befundes liegt also darin, daß es jetzt möglich ist, die in Wasser beliebigen D-Gehaltes ermittelten Lösungswärmeunterschiede gegenüber leichtem Wasser sowohl auf reines D_2O als auch auf Mischungen beliebigen D-Gehaltes geradlinig umzurechnen.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Sachzuwendungen (insbesondere Überlassung eines Interferometers), von der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft für Physik (durch Überlassung eines Spiegelgalvanometers), sowie von der I.G. Chemikerhilfe durch persönliche Unterstützung des einen von uns (W. M.) in dankenswerter Weise gefördert.

[1]) Nach Birnthaler, W. und Lange, E., bisher unveröffentlicht.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

17. Dezember 1936.

Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. V.

Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle. III. Der Einfluß metallischer Beimengungen. II.

Von

Ernst Cohen und **A. K. W. A. van Lieshout.**

(Eingegangen am 10. 12. 36.)

Es wurde der Einfluß von Beimengungen von Fremdmetallen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem Zinn bekannter mechanischer und thermischer Vorgeschichte studiert. Dabei stellte sich heraus, daß bereits äußerst geringe Mengen *Co*, *Mn* bzw. *Te* diese Geschwindigkeit stark erhöhen, *Fe*, *Ni* bzw. *Cu* praktisch einen Einfluß nicht üben, *Pb*, *Cd* bzw. *Au* dieselbe herabsetzen. Beim gleichzeitigen Zusetzen von mehreren Fremdmetallen (*Al*, *Bi* in gleichen Mengen) wird die beschleunigende Wirkung des *Al* von der verzögernden des *Bi* überkompensiert.

Auch am gegossenen Zinn ließ sich ein Einfluß des Zusatzes geringer Mengen Fremdmetall auf die Umwandlungsgeschwindigkeit feststellen.

Einleitung.

Nachdem wir in unserer vierten Mitteilung[1]) festgestellt hatten, daß äußerst geringe Zusätze (bis 0·001 Gewichtsproz.) von *Bi*, *Pb*, *Sb*, *Cd* bzw. von *Ag* die Umwandlungsgeschwindigkeit des weißen, deformierten Zinns in die graue Modifikation verlangsamen, *Al* bzw. *Zn* dagegen einen sehr stark beschleunigenden Einfluß darauf üben, haben wir in den hier zu beschreibenden Versuchen die Metalle *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Co*, *Te*, *Au* und *Ag* nach dieser Richtung untersucht. Auch wurde festgestellt, in welcher Weise der Zusatz zweier Fremdmetalle die Geschwindigkeit der genannten Umwandlung beeinflußt, sowie der Einfluß von Fremdmetallen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des gegossenen weißen Zinns.

A. Materialien und Versuchstechnik.

1. Das verwendete Zinn entstammte demselben Blocke Banka-Zinn, dessen Zusammensetzung bereits in unserer vierten Mitteilung[1]) beschrieben wurde (Gesamtgehalt an Fremdmetallen 0·07 %). Im Vorübergehen sei bemerkt, daß eine Untersuchung am spektroskopisch reinen Zinn geplant ist.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 331.

2. Die Metalle, von welchen unten als Zusätze die Rede ist (*Bi*, *Zn*, *Ni*, *Cd*, *Pb*, *Sb*, *Co*, *Fe*, *Mn*, *Te* bzw. *Cu*), waren die reinsten Kahlbaum-Produkte; das *Al* (in Drahtform) war Aluminium metallicum von Merck, während das verwendete reinste Münzgold bzw. Münzsilber von der hiesigen Reichsmünze bezogen wurde. Außerdem stellte Herr D. J. Macnaughtan, Director of Research, International Tin Research and Development Council, London, uns freundlichst eine Anzahl von Zinnlegierungen (mit 1 Gewichtsproz.) *Ni*, bzw. *Co*, *Fe*, *Cu*, *Zn*, *Al* zur Verfügung, welche uns instand setzten, unsere Versuche mit daraus von uns hergestellten verdünnten Legierungen zu wiederholen.

3. Die Darstellung der betreffenden Legierungen erfolgte in der in § 2 unserer vierten Mitteilung beschriebenen Art und Weise. Die auch jetzt von uns verwendete Versuchstechnik wurde bereits in jener Mitteilung (§ 2) erörtert.

B. Der Einfluß von Einzelmetallen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des deformierten weißen Zinns.

4. Die Tabellen 1 und 2 enthalten unsere Versuchsergebnisse. Die in Tabelle 1 aufgeführten Legierungen stellten wir uns selbst her, die in Tabelle 2 genannten aus den uns von Herrn Macnaughtan überlassenen Objekten.

Tabelle 1. Temperatur —50° C.

Zeit	0·1% *Au*	0·1% *Cu*	0·1% *Te*	0·1% *Mn*	Banka
1	0	0	3	3	0
2	0	3			0
3	0				1
5	0				3
36	0				

Tabelle 2. Temperatur —50° C.

Zeit	0·1% *Ni*	0·1% *Co*	0·1% *Fe*	0·1% *Cu*	0·1% *Zn*	0·1% *Al*	Banka
1	0	0	0	0	3	3	0
2	0	3	1	1			0
3	0		2	2			1
4	0		3	2			1
5	0			3			3
6	2						
7	3						

In der Spalte mit der Überschrift „Zeit“ sind die Zeiten (in 24 Stunden als Einheit) verzeichnet, während welcher die Drähte

auf -50° C gehalten waren. Es wurde stets mit drei Drähten der betreffenden Legierung, bzw. des Banka-Zinns experimentiert.

Die Zahlen in den anderen Spalten bezeichnen die Anzahl der Drähte, bei welchen nach den betreffenden Zeiten das Eintreten der Zinnpest sichtbar wurde, während die Zahlen in der mit „Banka" überschriebenen Spalte sich auf Drähte aus Banka-Zinn von der in § 1 unserer vierten Mitteilung genannten Zusammensetzung beziehen, welches dieselbe mechanische (thermische) Vorgeschichte hatte als die untersuchten Legierungen.

5. Den Tabellen 1 und 2 läßt sich entnehmen, daß *Au* die Umwandlungsgeschwindigkeit stark herabsetzt, während *Te*, *Mn*, *Co*, *Al*, sowie *Zn* dieselbe vergrößern, *Fe*, *Ni* und *Cu* dagegen nur einen geringen Einfluß üben.

6. Obwohl es verfrüht sein dürfte, bereits heute für die bisher beobachteten Erscheinungen eine Erklärung geben zu wollen, glauben wir dennoch die Aufmerksamkeit auf die merkwürdige Tatsache lenken zu müssen, daß diejenigen Metalle, welche die Umwandlung des weißen Zinns in die graue Modifikation beschleunigen, mit Zinn (im Intervall 99·5 bis 100% Zinn) Mischkristalle nicht bilden; es sind dies die Metalle *Zn*[1]), *Al*[2]), *Co*[3]), *Mn*[4]) und *Te*[5]).

Diejenigen der untersuchten Metalle, welche die Umwandlung verzögern, sind imstande mit *Sn* im genannten Intervall Mischkristalle zu bilden: *Sb*[6]), *Pb*[7]), *Bi*[8]), *Cd*[9]), *Ag*[10]).

Zur bequemeren Übersicht fassen wir die bisher erhaltenen Resultate in Tabelle 3 zusammen, in welcher das +-Zeichen andeutet, daß ein Zusatz des betreffenden Metalls zum Zinn eine Be-

[1]) Lorenz, R. und Plumbridge, D., Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913) 228. Crepaz, E., G. Chim. ind. appl. **5** (1923) 115. [2]) Gwyer, A. G. C., Z. anorg. allg. Chem. **49** (1906) 311. Losana, L. und Carozzi, E., Gazz. chim. Ital. **53** (1923) 546. [3]) Lewkonja, K., Z. anorg. allg. Chem. **59** (1908) 293. Zemczwzny, S. F. und Belynsky, S. W., Z. anorg. allg. Chem. **59** (1908) 364. [4]) Williams, R. S., Z. anorg. allg. Chem. **55** (1907) 1. [5]) Biltz, W. und Mecklenburg, W., Z. anorg. allg. Chem. **64** (1909) 226. [6]) Loebe, R., Metallurgie **8** (1911) 7. Broniewski, W. und Sliwowski, L., Rev. Métallurg. **25** (1928) 312. Inasé, K., Aoki, N. und Osawa, A., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **20** (1931) 353. [7]) Rosenhain, W. und Tucker, P. A., Trans. Roy. Soc. London (A) **209** (1908) 89. Jeffery, F. H., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 209. Honah, K. und Abe, N., Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **19** (1930) 315. Stockdale, D., J. Inst. Metals **49** (1932) 267. [8]) Cowan, W. A., Niers, G. O. und Edwards, F. H., National Metals Handbook A. S. S. T. 1933. S. 1379. [9]) Hanson, D. und Pell-Walpole, W. A., J. Inst. Metals **56** (1935) 165. [10]) Murphy, A. J., J. Inst. Metals **35** (1936) 107.

schleunigung der Umwandlung herbeiführt, während das Zeichen – sich auf eine Verlangsamung derselben bezieht.

7. Aus der Tabelle läßt sich ersehen, daß die Systeme *Sn—Ni*, *Sn—Cu*, *Sn—Fe* sowie *Sn—Au* sich anders verhalten, als man auf Grund des oben angedeuteten Schemas erwarten würde.

Tabelle 3.

Zn	+		Mischkristallbildung findet nicht statt
Co	+		„ „ „ „
Mn	+		„ „ „ „
Al	+		„ „ „ „
Te	+		„ „ „ „
Fe	0		„ „ „ „
Au	—		„ „ „ „
Bi	—	Es findet	„ statt
Sb	—	„ „	„ „
Pb	—	„ „	„ „
Cd	—	„ „	„ „
Ag	—	„ „	„ „
Ni	0	„ „	„ „
Cu	0	„ „	„ „

Nach den vorhandenen Literaturdaten liegt im System *Sn—Fe* Mischkristallbildung im Intervall 99·5 bis 100% *Sn* nicht vor, im System *Sn—Cu* dagegen wohl. Wir erwarteten somit, daß *Fe* die Umwandlung beschleunigen, *Cu* dagegen dieselbe verzögern würde. Unsere Messungen ergaben indes, daß sowohl ein Zusatz von 0·1 Gewichtsproz. *Fe* wie auch ein solcher von 0·1 Gewichtsproz. *Cu* einen ausgesprochenen Einfluß nicht übt.

Das System *Sn—Au* (*Sn*+0·1 Gewichtsproz. *Au*), welches Mischkristalle nicht bildet[1]), zeigt, entgegen unserer Erwartung, eine sehr ausgesprochene Verzögerung der Umwandlung. Eine nähere Untersuchung, wobei spektroskopisch reines Zinn als Ausgangsmaterial zu verwenden ist, ist hier geboten. Außerdem aber ist in jedem Spezialfall festzustellen, inwiefern den bisher in der Literatur beschriebenen Zustandsdiagrammen der genannten Legierungen, speziell im Intervall 99·5 bis 100 Gewichtsproz. *Sn*-Wert beizulegen ist; die kritische Besprechung derselben in dem soeben erschienenen HANSENschen Werke[2]) mahnt zur Vorsicht.

[1]) VOGEL, R., Z. anorg. allg. Chem. **46** (1905) 60. STENBOCK, S. und WESTGREN, W., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 91. [2]) HANSEN, M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische Zusammenfassung. Leipzig 1936.

C. Der Einfluß des gleichzeitigen Zusatzes mehrerer Metalle auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des deformierten weißen Zinns.

8. Zwecks näheren Studiums dieses Einflusses legierten wir unser weißes Banka-Zinn mit zwei Fremdmetallen in sehr geringen Mengen und zwar mit einem Metall (*Al*), welches nach unseren früheren Messungen die Umwandlungsgeschwindigkeit stark beschleunigt, sowie gleichzeitig mit einem solchen (*Bi*), welches dieselbe in hohem Maße herabsetzt. Der Zusatz beider Metalle betrug 0·05 Gewichtsproz. (Tabelle 4, Spalte 4).

Tabelle 4. Temperatur −50° C.

Zeit	0·05 Gew.% *Al*	0·05 Gew.% *Bi*	0·05 Gew.% *Al* + 0·05 Gew.% *Bi*	Banka	0·22 At.% *Al* + 0·22 At.% *Bi*
1	3	0	0	3	0
8		0	3		0
23		0			0
40		0			

Auch eine *Sn*-Legierung, welche eine gleiche Anzahl von Atomprozenten *Al* und *Bi* enthielt (0·22 Atomproz.), haben wir untersucht. Das Ergebnis ist in der letzten Spalte der Tabelle 4 aufgeführt. Es tritt die verzögernde Wirkung des *Bi* auch in der *Sn*—*Bi*—*Al*-Legierung deutlich zutage, welche die so stark beschleunigende Wirkung des *Al* übertrifft. Eine eingehende Untersuchung dieser so interessanten Erscheinungen ist in Aussicht genommen.

D. Der Einfluß von Fremdmetallen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des gegossenen weißen Zinns.

9. Unsere oben beschriebenen Untersuchungen befaßten sich ausschließlich mit weißem Zinn, bzw. mit dessen Legierungen, welche vor der Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit bei −50° C einer mechanischen Deformation (Walzen) unterworfen gewesen waren.

Wichtig ist auch die Frage, welche Erscheinungen eintreten, falls es sich um nicht deformiertes (gegossenes, langsam gekühltes) Zinn handelt. Zur Beantwortung derselben stellten wir uns in der früher (4. Mitteilung, § 2) beschriebenen Weise gegossene Drähte von 4·5 mm Durchmesser her, sowohl aus Banka-Zinn, wie auch aus Legierungen, welche neben Zinn 0·05 Gewichtsproz. *Al*, bzw. 0·05 Gewichtsproz. *Bi* oder 0·05 Gewichtsproz. *Zn* enthielten.

10. Die Tabelle 5 enthält die mit diesen Drähten erzielten Ergebnisse. Ungeachtet der für die Keim- und Kernbildung ungünstige[1]) thermische Vorgeschichte der Objekte, beschleunigt das vorhandene *Al* die Umwandlungsgeschwindigkeit ganz bedeutend.

Tabelle 5. Temperatur −50° C. Gegossene Legierungen.

Zeit	0·05 % *Al*	0·05 % *Zn*	0·05 % *Bi*	Banka
19	2	0	0	0
21	3	1	0	0
49		1	0	2
54		1	0	2

Tabelle 6. Temperatur −11° C.

Zeit	0·2 % *Al*	0·3 % *Al*	0·4 % *Al*	0·5 % *Al*	0·6 % *Al*	0·7 % *Al*
2	3	3	3	3	3	3

11. Zum Schluß einige Bemerkungen über das Aussehen der Zinndrähte während des Entstehens der Zinnpest in *Sn*−*Al*-Legierungen. Beim reinen Zinn entwickeln sich beim Eintreten der Zinnpest örtlich graue Aufblähungen, Warzen, deren Umfang stets größer wird, bis sie schließlich zur völligen Disgregation des Metalls führen, welches dann ein graues Pulver bildet. Bei den von uns untersuchten *Sn*−*Al*-Legierungen (vgl. Tabelle 6) schwillt das ganze Material (Draht) schnell auf und wird grau. Infolge der bedeutenden Volumenänderung, welche den Vorgang begleitet (etwa 25 %) nimmt der Durchschnitt der Drähte zu, so daß sie in dem betreffenden Glasrohr eingeklemmt werden und sich aus demselben nur mit Mühe entfernen lassen. Auch bilden sich in dem Metalle Risse, welche der Länge nach verlaufen. Die Drähte (Stäbe) werden infolge der Umwandlung sehr brüchig und lassen sich zwischen den Fingern leicht zerpulvern.

Wir hoffen später auf die Bedeutung der studierten Erscheinungen für das Problem der Korrosion zurückzukommen.

[1]) Cohen, E., Cohen-de Meester, W. A. T. und van Lieshout, A. K. W. A., Proc. Acad. Amsterdam **38** (1935) 377, § 1. Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 169.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
November 1936.

Die Bildungswärmen von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid.

Von

A. Bertram und **W. A. Roth.**

(Eingegangen am 22. 12. 36.)

Die Bildungswärmen von $AgCl$, $AgBr$ und AgJ gehen in viele thermodynamische Berechnungen ein. Die in der Literatur vorliegenden Werte schwanken stark. Sie sind nur zum Teil indirekt calorimetrisch abgeleitet, meist nach dem II. oder III. Hauptsatz berechnet. Eine genaue Diskussion ergibt die Unsicherheit von zahlreichen Werten.

Es wurde daher versucht, die Salze im Calorimeter durch Synthese aus den Elementen herzustellen, was mit Chlorgas und Bromdampf bei fein verteiltem Silber gelang. AgJ wurde durch Eintragen von Silberpulver in eine KJ_3-Lösung hergestellt und die dem Entzug von Jod aus der Lösung entsprechende Wärmetönung (etwa 3% des Gesamtwärmeumsatzes) in besonderen Versuchen bestimmt (intermediäre Lösungswärme).

Die Temperatursteigerungen wurden mit 25 Thermoelementen unter direkter Ablesung des Ausschlages gemessen. Die Resultate, bei etwa 18° und konstantem Druck, sind

$[Ag] + {}^1/_2\,(Cl_2) = [AgCl] + 30{\cdot}1_3 \pm 0{\cdot}05$ kcal; $dQ/dT = -0{\cdot}0024$ kcal

$[Ag] + {}^1/_2\,(Br_2) = [AgBr] + 27{\cdot}5_6 \pm 0{\cdot}05$ kcal

$[Ag] + Br_{\text{flüssig}} = [AgBr] + 23{\cdot}7_0 \pm 0{\cdot}06$ kcal; $dQ/dT = -0{\cdot}0009$ kcal

$[Ag] + [J] = [AgJ] + 15{\cdot}3_4 \pm 0{\cdot}03$ kcal; $dQ/dT = -0{\cdot}0003$ kcal.

Die Bildungswärmen (B.W.) von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid, deren bisher angegebene Werte, wie wir sehen werden, stark schwanken, sind aus verschiedenen Gründen von großer Wichtigkeit: Nicht nur um unsere Kenntnisse des Zusammenhanges von B.W. und Ordnungszahl zu vervollständigen, sondern namentlich, weil jene Größen in zahlreiche thermodynamische Berechnungen eingehen. Besonders in den Vereinigten Staaten und in Japan werden viele umkehrbare Ketten mit jenen Silbersalzen als Depolarisatoren genau gemessen und zur Berechnung von B.W. aller Art benutzt, teils nach Gibbs-Helmholtz aus E und dE/dT, teils nach dem 3. Satz aus $E \cdot n \cdot F$ und der Entropieänderung $\cdot\, T$.

Berechnet man nach Gibbs-Helmholtz die Wärmetönung des stromliefernden Vorganges, so kann man die B.W. eines Chlorides, Bromides oder Jodides nur dann sicher ableiten, wenn die B.W. der Silbersalze genau bekannt sind.

Diskussion der vorliegenden Werte.

Wie die folgende Zusammenstellung ergibt, streuen die bisher meist durch indirekte Kalorimetrie oder thermodynamisch erhaltenen Werte erheblich.

Auf die von THOMSEN und BERTHELOT durch Fällung erhaltenen Werte ist kein Gewicht zu legen, da Ionenreaktionen benutzt sind und die B.W. sämtlicher Ionen aus den Elementen für die angewandten Konzentrationen nur ungenau bekannt sind. Die Wertepaare unterscheiden sich bis zu 3% und sind um 3 bis 9·5% kleiner als unsere direkt gefundenen Zahlen.

Weit zuverlässiger sind die durch Lösen der Komponenten und der Verbindungen im gleichen Lösungsmittel erhaltenen Werte, ein bei Silberjodid oftmals, bei Silberbromid einmal angewandtes Verfahren, während bei Silberchlorid die Lösungswärme in Kaliumcyanidlösung und die Differenz der Ionisationswärmen von Chlor und Jod (nach THOMSEN) benutzt wurden. Die drei so erhaltenen Werte (bei Silberjodid der Mittelwert) weichen von unseren Resultaten nur um $^1/_2$ bis 2% nach oben oder unten ab. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei der Verwendung von konzentrierter Kaliumcyanidlösung als Lösungsmittel Nebenreaktionen (z. B. Bildung von KJ, HJ und JCN) auftreten. Deshalb wurden die Versuche von FISCHER, BRAUNE und KOREF durch H. S. TAYLOR und W. T. ANDERSON mit verdünnter Kaliumcyanidlösung wiederholt, wo das Auftreten von Nebenreaktionen unwahrscheinlicher ist. Doch ergab sich für die B.W. von Silberjodid fast der früher gefundene Wert. T. F. WEBB arbeitete mit konzentrierten Kaliumjodid- und Natriumjodidlösungen, mit denen er 14·94 und 15·02 kcal erhielt, während er den mit 2 norm. Kaliumcyanidlösung erhaltenen höheren Wert (15·20 kcal) als unsicher betrachtet. Bei FISCHER und BRAUNE-KOREF befand sich Silberpulver lange in Berührung mit einer dreifach normalen Kaliumcyanidlösung. Es wird angegeben, daß sich dabei kein Silber aufgelöst hätte. Bei Luftzutritt erscheint uns das aber zweifelhaft (vgl. den „Cyanidprozeß"). In verdünnter Kaliumcyanidlösung ist die Reaktion:

$$4[Ag] + 8KCN,\text{aq} + (O_2) + 2H_2O = 4KAg(CN)_2,\text{aq} + 4KOH,\text{aq}$$

nach den vorliegenden thermochemischen Daten exotherm.

Die B.W. von Silberbromid wurde von WEBB unmittelbar durch Lösen von Silber und Brom in konzentrierter Ammoniumbromid-

Tabelle 1. Vorliegende Daten für die Bildungswärmen von Silberhalogeniden bei Zimmertemperatur (12·5 bis 25° C)*).

Methode	*AgCl*	*AgBr*	*AgJ*
Indirekt kalorimetrisch a) durch Fällung	29·38 (THOMSEN) 29·00 (BERTHELOT)	22·7 (THOMSEN) 23·4 (BERTHELOT)	13·8 (THOMSEN) 14·2 (BERTHELOT)
b) durch Lösung	30·41 (BRAUNE und KOREF[1])) (indirekt)	23·81 (WEBB[2])) (direkt)	(direkt) { 14·82, 14·90 } (FISCHER[3])) 15·10 (BRAUNE u. KOREF[1])) 15·13 (TAYLOR u. ANDERSON[4]) 14·98 (WEBB[2])) Mittel: 15·03 ± 0·06
Elektrochemisch (GIBBS-HELMHOLTZ)	29·94 (FISCHER[3])) 30·61 (WOLFF[5])) 30·50 „ 29·85 (SHIBATA u. TAKETA[6])) 30·31$_5$ (GERKE[7])) 30·27$_5$ (EUCKEN, CLUSIUS und WOITINEK[8]))	24·19 (KRAHMER[9])) 23·80 (WOITINEK[10])) 23·43 (SHIBATA u. TAKETA[6]))	15·17 (FISCHER[3])) 15·19$_5$ (KRAHMER[9])) 14·54 (JONES und HARTMANN[11]) 15·16 (GERTH[12])) 14·98 (WEBB[2])) 14·81 (GERKE[7])) 14·35 (JONES und KAPLAN[13]))
Berechnet auf Grund des Wärmetheorems:	30·30 ± 0·040 (25°) (ROSSINI[14])[a])) 30·04 (JAHN-HELD u. JELLINEK[15])*)	23·70 (JAHN-HELD u. JELLINEK[15])*))	15·08 (FISCHER[3])) 15·19 (BRAUNE u. KOREF[1]))

*) Der Temperatureinfluß ist nicht groß. dQ/dT ist nach den wahrscheinlichsten Werten für die Atom- und Molarwärme bei Zimmertemperatur für [*AgCl*] −0·0024 kcal/Grad, für [*AgBr*] −0·0009 kcal/Grad, für [*AgJ*] −0·0003 kcal/Grad.

[1]) BRAUNE, H. und KOREF, F., Z. anorg. allg. Chem. **87** (1914) 186. [2]) WEBB, T. J., J. physic. Chem. **29** (1925) 827. [3]) FISCHER, U., Z. Elektrochem. **18** (1912) 283. [4]) TAYLOR, H. S. und ANDERSON, W. F., J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 2016. [5]) WOLFF, L., Z. Elektrochem. **20** (1914) 19. [6]) SHIBATA, F. L. E. und TAKETA, T., J. Sci. Hiroshima Univ. (A) **2** (1932) 243. [7]) GERKE, R. H., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1684 (von uns berechnet). [8]) EUCKEN, A., CLUSIUS, K. und WOITINEK, H., Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931) 54. [9]) KRAHMER, C., Z. Elektrochem. **26** (1920) 97. [10]) WOITINEK, H., Z. Elektrochem. **38** (1932) 359. [11]) JONES, G. und HARTMANN, M. L., J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 752. [12]) GERTH, O., Z. Elektrochem. **27** (1921) 287. [13]) JONES, G. und KAPLAN, D. B., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1860. [14]) ROSSINI, F. D., Bur. Stand. J. Res. **9** (1932) 699. a) Kombinationen von GIBBS-HELMHOLTZscher Gleichung und III. Satz. [15]) JAHN-HELD, W. und JELLINEK, K., Z. Elektrochem. **42** (1936) 401.

lösung zu 23·81 gefunden; beim Lösen von Silberbromid trat nach seinen Angaben keinerlei Wärmetönung auf.

Die Versuche, aus elektromotorischen Kräften von galvanischen Elementen und deren Temperaturkoeffizienten die B.W. der Silberhalogenide abzuleiten, zerfallen in zwei Gruppen: In der einen Gruppe wird mit Halogenelektroden gearbeitet, in der anderen mit einer depolarisierten Metallelektrode wie $Hg|HgCl$; $Pb|PbJ_2$.

a) Die Versuche mit Chlorelektroden sind unsicher, weil Hydrolyse und namentlich in konzentrierteren Salzsäurelösungen Bildung von Cl_3^--Ionen stattfindet. Wenn man beide Störungen durch Verwendung von verdünntem (Cl_2) niedrighält, sind die experimentellen Schwierigkeiten groß, auch werden jene Fehlerquellen nicht vollständig beseitigt. Erneuert man wie GERKE die HCl-Lösung an der $Ag|AgCl$-Elektrode oder läßt wie WOLFF sich die chlorhaltige und chlorfreie Salzsäure durch Aufsaugen in einem Punkte treffen, so ist die Konzentration der Cl^--Ionen in beiden Lösungen nicht die gleiche, und infolge der Verschiedenheit der Ionenbeweglichkeit von Cl^- und Cl_3^- entsteht ein Flüssigkeitspotential. In Analogie zu Brom und Jod kann man den Unterschied der Ionenbeweglichkeit zu etwa 30 annehmen. Da das Flüssigkeitspotential vernachlässigt ist, verlieren die Werte von GERKE (30·30) und WOLFF (30·50 und 30·61) an Gewicht.

Bei Bromelektroden ist der Hydrolysengrad weit geringer und stört kaum. Dafür ist die Bildung von Br_3^--Ionen verstärkt (vgl. die genauen Messungen von JONES-BAECKSTRÖM, wo das Flüssigkeitspotential berechnet ist). Für die Lösung, die WOITINEK (loc. cit.) benutzt hat (0·5 norm. HBr + 0·01 norm. Br_2), beträgt das Flüssigkeitspotential bei 25° 0·00084 Volt.

Bei Jodelektroden tritt praktisch nur Polyjodidbildung auf. Bei GERTH und JONES-HARTMANN sind die meisten Korrektionsglieder berücksichtigt, JONES-KAPLAN bringen alle Korrekturen an. In der Arbeit der letzteren findet man eine ausführliche Auseinandersetzung über GERTHs Korrektionsmethode. Verfasser finden mit 0·1 norm. KJ-Lösung eine B.W. von 15·22, mit verdünnteren Lösungen nur 14·35 kcal, also weit niedriger als die gut übereinstimmenden, indirekt durch kalorimetrische Versuche gewonnenen Resultate; der Wert von JONES-HARTMANN ist mit 14·54 ein wenig höher, derjenige von GERTH nähert sich mit 15·16 kcal dem von JONES-KAPLAN als unsicher betrachteten hohen Wert und liegt dem von uns kalorimetrisch gefundenen verhältnismäßig nahe.

Fischer und Gerke, die das Flüssigkeitspotential nicht berücksichtigen, finden 15·17 und 14·81 kcal. Beide Werte sind kleiner als der von uns gefundene kalorimetrische Wert, was man zum Teil daraus erklären kann, daß das Flüssigkeitspotential die EMK erniedrigt.

b) Bei der zweiten Gruppe gehen durchweg die B.W. einer zweiten Substanz in die Rechnung ein [z. B. $(HCl) = 22·00$, $(HBr) = 8·52$, $HgCl = 31·33$ bis $31·84$ usw.]. Für keine dieser B.W. kann man einen allgemein anerkannten und nicht umstrittenen Wert angeben. So differieren die Werte für (HCl) um 0·17 kcal, die hier benutzten Werte für $HgCl$ um 0·5 kcal, die für die Bleisalze noch stärker. Eine Diskussion im einzelnen erübrigt sich daher.

Wir fassen zusammen, daß allen nach Gibbs-Helmholtz abgeleiteten B.W. Unsicherheiten anhaften. Eine Mittelnahme der vorliegenden Werte ist zwecklos. Die maximalen Differenzen sind bei $AgCl$ 2·5, bei $AgBr$ 3·2, bei AgJ 5·7% vom Mittelwert.

Nach dem 3. Satz leiten Jahn-Held und Jellinek für $AgCl$ den Wert 30·04, für $AgBr$ 23·70 kcal ab, die unseren kalorimetrischen Werten sehr nahe liegen. Rossini benutzt den Wert von $E \cdot n \cdot F$ von Gerke und berechnet $T \cdot \Delta S$ einmal aus dem von Gerke gefundenen Temperaturkoeffizienten, ein anderes Mal aus den vorliegenden Entropiedaten; der Unterschied ist klein. Aber für den Wert von $E \cdot n \cdot F$ gelten die oben geäußerten Bedenken wegen der schlechten Eigenschaften der Chlorelektrode (1 At in 1 norm. HCl). Für AgJ berechnet Fischer 15·08 und Braune-Koref 15·19 kcal, die etwas niedriger sind als unsere experimentellen Werte. Immerhin liegt der Wert von Braune und Koref unserer Zahl am nächsten.

Die nach Gibbs-Helmholtz aus Schmelzflußketten abgeleiteten Werte und die mit Hilfe der Reaktionsisochore aus Gleichgewichten bei hohen Temperaturen (z. B. $2AgCl + (H_2) \rightleftarrows 2Ag + 2(HCl)$) berechneten Zahlen sind kaum so genau, daß ihre Diskussion erforderlich ist. Schon wegen der vielen Umrechnungen können sie nicht dazu dienen, zwischen nahe beieinanderliegenden kalorimetrischen Werten zu entscheiden.

Experimenteller Teil.

Wir versuchten, die Werte durch direkte Synthese genauer zu bestimmen. Die ersten solchen Versuche mit $AgCl$ führte der eine von uns mit H. Richter aus. Die Resultat war auffallend hoch (31·2 ± 0·1 kcal bei 20° C und konstantem Druck). Die Fehlerquelle

ist nicht sicher anzugeben. Das Silber war nicht analysiert. Falls das Silber von der Herstellung noch ein wenig Zink enthielt, würde ein zu hoher Wert resultieren; alle anderen Fehlerquellen erniedrigen das Ergebnis. Der Wert hat aus der Diskussion auszuscheiden. — Da die zu erwartenden Temperaturerhöhungen bei allen drei Silbersalzen klein sind, maßen wir nicht mit einem BECKMANN-Thermometer, sondern mit 25 Kupfer-Konstantan-Thermoelementen[1]). Der Ausschlag des Spiegelgalvanometers wurde bei den elektrischen Eichungen ($E^2t/4{\cdot}1833 \cdot w$) und den eigentlichen Versuchen an einer Milchglasskala abgelesen; die Ablesegenauigkeit war 0·1 mm. Die Berechnung der Eichung erfolgte nach cal/cm. Außer bei den intermediären Lösungswärmen von Jod in KJ-Lösung, wo die Wärmetönungen sehr klein waren, wurde mit einer Empfindlichkeit von etwa 4·7 cal/cm gearbeitet. Bei den Lösungswärmen war die Empfindlichkeit 0·533 cal/cm. Die Eichungen waren durchschnittlich auf $1^0/_{00}$ sicher. Die Lötstellen befanden sich in zwei genau gleich großen und gleich stark gerührten Weinholdbechern, die mit 300 cm² Wasser oder Lösung beschickt wurden. Die versilberten Weinholdbecher waren durch festschließende Korkstopfen und Einpacken in Holzwolle thermisch gesichert. Es wurde dafür gesorgt, daß der Gang zu Beginn des Versuches fast Null war. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung wurde in der üblichen Weise durch Integration mit dem Rechenschieber berechnet. Die dadurch bedingte Korrektur betrug nie mehr als 1% des Gesamtausschlages. Die spezifischen Gangänderungen waren gut konstant. Diese Konstanz ermöglichte es uns, bei den Versuchen mit Jod und Jodsilber nicht das langsam eintretende Ende der Reaktion abzuwarten, sondern den Augenblick, wo Lösung zur Analyse aus dem Kalorimeter entnommen wurde, als Schluß der Reaktion anzunehmen und den Wärmeaustausch während der Hauptperiode mit der bei den elektrischen Eichungen berechneten NEWTONschen Abkühlungskonstanten zu berechnen. Diese Methode ist unseres Wissens zum ersten Male von ZEUMER und ROTH[2]) bei H_2S angewendet.

Versuche mit gehäckselter Silberwolle von HERAEUS, auf die wir große Hoffnungen gesetzt hatten, führten nicht zum Ziel: Wegen der Glätte der Oberfläche war der Angriff durch die Halogendämpfe zu

[1]) Vgl. BECKER, G. und ROTH, W. A., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 104.
[2]) ZEUMER, H. und ROTH, W. A., Z. Elektrochem. **40** (1934) 777.

gering. Also mußte mit noch feiner verteiltem Silber gearbeitet werden. Reinstes Silberchlorid wurde mit Zink und Schwefelsäure reduziert, bis zur Cl^-- und SO_4^{2-}-Freiheit ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Die Überführung in $AgCl$ ergab vollkommene Reinheit des Metalls ($AgCl:Ag = 1{\cdot}329_2$ statt $1{\cdot}328_6$). Das einer Bombe entnommene Chlor war, wie die Versuche von ROTH und RICHTER[1]) gezeigt hatten, sehr rein. Der Bromdampf wurde durch Verdampfen von reinstem Brom erhalten und gut temperiert. Das benutzte Jod war mehrmals in Gegenwart von KJ durch Sublimation gereinigt. Beim Arbeiten mit Chlor- und Bromdampf befand sich das Metallpulver, dem zum Auflockern etwas Silberwolle zugesetzt und das gegen Verstäuben durch einen dicken Pfropfen von Silberwolle geschützt war, in einem Reagensglase mit zwei Einleitungsröhren, von denen das eine bis auf den Boden des Glases reichte. Der Korkstopfen war durch eine dünne Schicht von weißem Siegellack gegen Angriff durch die Halogendämpfe geschützt. Zu Beginn und zum Schluß der Hauptperiode befand sich Luft in dem Gefäß, während in der Hauptperiode selbst ein schwacher Dampf- oder Gasstrom hindurchgeleitet wurde. Vor und nach dem Versuch wurde auf 0·1 mg genau gewogen. Wir überzeugten uns durch Geruchsprobe, ferner durch Ausschütteln mit CCl_4 und die Jodprobe, daß bei der Schlußwägung keine Spur Halogen im Luftraum oder auf dem Salz adsorbiert vorhanden war. Die Gewichtszunahmen betrugen beim $AgCl$ 0·075 bis 0·17, beim $AgBr$ 0·15 bis 0·36 g.

Es wurde versucht, auch die B.W. von AgJ direkt zu messen. Zu dem Zwecke brachten wir eine genau gewogene Menge Jod in den untersten Teil des Reagensglases und überschichteten es mit lockerem AgJ, um jede Reaktion mit dem darüber befindlichen Silber außerhalb der Hauptperiode zu verhindern. Während der Hauptperiode wurde das Jod von außen elektrisch geheizt und ein schwacher Luftstrom hindurchgeleitet. Das am Boden des Gefäßes zurückgebliebene, nicht umgesetzte Jod, sollte durch Titration bestimmt werden. Es fand sich aber in dem oberen Teil außer Ag und AgJ an den Wänden sublimiertes Jod. Eine Titration war unmöglich, da beim Ausspülen mit Wasser das Jod mit dem Silber weiter reagierte.

Wir gingen daher folgendermaßen vor. In den Weinholdbecher wurden 300 cm² einer etwa 0·6 norm. KJ-Lösung mit 0·025 J_2 eingefüllt und elektrisch geeicht. Nachdem der Gang wieder klein geworden war, wurde genau temperiertes Silberpulver zugegeben und

[1]) ROTH, W. A. und RICHTER, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 123.

der Ausschlag beobachtet, bis die Reaktion langsam wurde. Dann wurde eine Probe der Lösung entnommen und die verschwundene Jodmenge durch Titration bestimmt. Die verbrauchte Jodmenge wurde mit $^1/_{10}$ molarer As_2O_3-Lösung in Gegenwart von $NaHCO_3$ bestimmt. Die As_2O_3-Lösung war aus resublimiertem Material hergestellt und der Titer mit resublimiertem Jod nachgeprüft. Weil etwa die Hälfte des Jods verbraucht wurde, war der Unterschied in den titrierten Lösungen so groß, daß die Analyse keine wesentliche Unsicherheit mit sich brachte. Da die herauspipettierte Lösung vollkommen klar war, also eine weitere Umsetzung nicht stattfinden konnte, brauchte keine zeitliche Korrektur angebracht zu werden. Besondere Versuche mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure ergaben, daß auch für ein Nachhinken der Thermoelemente nicht korrigiert zu werden brauchte, da nach 5 Sekunden ein konstanter Ausschlag erzielt wurde. Die Wärmetönung, welche der Entziehung von Jod aus der Kaliumjodidlösung entsprach, wurde dadurch gemessen, daß zu einer Lösung, die ungefähr die Zusammensetzung der Endlösung hatte, die durch das Silber entzogene Jodmenge zugesetzt wurde, so daß die Endlösung der Anfangslösung bei den Versuchen mit Silber entsprach. Da auch hier das Ende der Reaktion nur schwer erreicht werden konnte, wurde ebenso wie bei dem Zusatz von Silber vorgegangen. Nur mußte hier für die Zeit des Herauspipettierens eine geringfügige Korrektur angebracht werden.

In einer 0·6 norm. KJ-Lösung wird bei Entzug von ungefähr der Hälfte des darin vorhandenen Jods eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen gelöstem Jod, J^-, J_3^- und vielleicht J_5^- eintreten. Eine Berechnung des komplizierten Gleichgewichtes ist aber nicht erforderlich, weil, bis auf das Vorzeichen, bei dem Entzug des Jods durch Silber und beim Hinzufügen des Jods die gleiche Verschiebung eintritt, und stets Lösungen der gleichen KJ-Konzentration benutzt wurden.

Silberchlorid und Silberbromid treten nur in einer Modifikation auf. Die entstandenen Kristallite waren natürlich klein, und es ergibt sich die Frage, ob die B.W. zu klein ausgefallen sein könnte, weil der Energieinhalt ein wenig größer war als bei groben Kristalliten. Die Differenz des Energieinhaltes wäre Oberfläche mal Oberflächenspannung. Die Oberfläche ist schwer zu schätzen, die Oberflächenspannung von Silberhalogeniden nicht bekannt. Nach Lipsett,

Johnson und Maass[1]) ist bei dem mit Silberchlorid isomorphen Natriumchlorid der Unterschied der Oberflächenenergie zwischen grob kristallinem Salz und Würfeln von der Größe 1 μ^3 nur 0·013 kcal/Mol. Da auch das Silber eine sehr große Oberfläche besaß, ginge nur die Differenz zweier Größen in die Rechnung ein. Also dürfen wir annehmen, daß auch bei unseren fein verteilten Silbersalzen der Einfluß der Körnchengröße in die Versuchsfehler 0·03 bis 0·06 kcal fällt. Falls beim Silberjodid eine instabile Modifikation entstanden wäre, hätten wir eine zu kleine Bildungswärme gefunden. Unser Wert ist aber größer als die in Tabelle 1 verzeichneten.

Um von gasförmigem auf flüssiges Brom umzurechnen, muß die Verdampfungswärme eingesetzt werden. Wir nahmen als sichersten Wert den von Kelley[2]) für 18° C zu 3·86 kcal pro Grammatom kritisch berechneten an.

Ergebnisse.

Unsere Ergebnisse sind, wie die folgenden Tabellen im einzelnen zeigen:

$$[Ag] + {}^1/_2(Cl_2) = [AgCl] + 30·13\ (\pm\ 0·05)\ \text{kcal}$$

$$[Ag] + Br_{\text{flüssig}} = [AgBr] + 23·70\ (\pm\ 0·06)\ \text{kcal}$$

$$[Ag] + [J] = [AgJ] + 15·34\ (\pm\ 0·03)\ \text{kcal.}$$

Die Dauer der Hauptperiode betrug bei allen Versuchen 5 bis 7 Minuten. Die KJ-Konzentration in der zur Ermittlung der B.W. von AgJ verwendeten Lösung war nicht bei allen Versuchen genau die gleiche. Zusammengehörige Eichungen und Versuche zur Bestimmung der B.W. sind deshalb in den Tabellen 6 und 7 durch a) und b) gekennzeichnet. In dem kürzlich erschienenen Buch von F. R. Bichowsky und F. D. Rossini (The Thermochemistry of Chemical Substances; New York, 1936) werden als beste Werte folgende Zahlen gegeben (bei 18° C und konstantem Druck)

$$AgCl{:}\,30·30,\quad AgBr{:}\,23·81,\quad AgJ_{\text{hexagonal}}{:}\,14·94\ \text{kcal.}$$

Diese Werte weichen von den unsrigen um 0·6, 0·4 bzw. 2·8% ab.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien die Veröffentlichung von M. G. Schmahl und W. Knepper[3]), in der auf eine neue Modi-

---

[1]) Lipsett, S. G., Johnson, F. M. G. und Maass, O., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1948. [2]) Kelley, K. K., Bull. Dep. Bur. Min. **1935**, 383. [3]) Schmahl, M. G. und Knepper, W., Z. Elektrochem. **42** (1936) 681.

Tabelle 2. Eichungen zur Bestimmung der Bildungswärme von *AgCl* und *AgBr*.

cm Ausschlag korrigiert für Wärmeaustausch	cal, durch elektrische Heizung zugeführt	cal/cm
13·89	65·57	$4·72_1$
13·92	65·45	$4·70_2$
13·92	65·69	$4·71_9$
13·94	67·77	$4·71_1$
18·59	87·46	$4·70_5$
		Mittel: $4·71_2 \pm 0·004$

Tabelle 3. Bildungswärme von *AgCl*.

$[Ag] + {}^1/_2\,(Cl_2) = [AgCl]$ bei etwa 18° und konstantem Druck.

cm Ausschlag korrigiert für Wärmeaustausch	Entwickelte cal	Gebundenes Chlor in Gramm	kcal/Mol
13·29	$62·6_2$	0·0738	30·09
24·90	$117·3_3$	0·1375	30·26
30·44	$143·4_3$	0·1686	30·16
25·02	$117·8_9$	0·1391	30·05
27·39	$129·0_6$	0·1521	30·09
			Mittel: $30·1_3 \pm 0·05$ [1])

Tabelle 4. Bildungswärme von *AgBr*.

$[Ag] + {}^1/_2\,(Br_2) = [AgBr]$ bei etwa 18° und konstantem Druck.

cm Ausschlag korrigiert für Wärmeaustausch	Entwickelte cal	Gebundenes Brom in Gramm	kcal/Mol
11·06	$52·1_1$	0·1512	27·54
21·53	$101·4_5$	0·2926	27·71
23·89	$112·5_7$	0·3258	27·61
26·02	$122·6_1$	0·3577	27·40
24·80	$116·8_6$	0·3386	27·58
13·05 (4·727)[2])	$61·6_9$	0·1792	27·51
			Mittel: $27·5_6 \pm 0·05$ [3])

Daraus folgt $[Ag] + Br_{\text{flüssig}} = [AgBr] + 23·7_0 \pm 0·06$ kcal.

[1]) Hier ist die Unsicherheit des Eichwertes eingerechnet. Ein Mitteln nach Gewicht ändert das Resultat nicht. [2]) Nach Monaten (vgl. Nachschrift) mit etwas anderem Wasserwert wiederholt. [3]) Hier ist die Unsicherheit des Eichwertes eingerechnet. Ein Mitteln nach Gewicht ändert das Resultat nur um 0·01 kcal.

Tabelle 5a. Eichungen zur Bestimmung der Lösungswärme von Jod.

cm Ausschlag korrigiert für Wärmeaustausch	cal, durch elektrische Heizung zugeführt	cal/cm
31·97	17·03	$0·532_6$
31·96	17·01	$0·532_3$
33·38	17·82	$0·533_7$
33·05	17·65	$0·533_9$
33·09	17·65	$0·532_8$
		Mittel: $0·533_1 \pm 0·0004$

Tabelle 5b. Intermediäre Lösungswärme von Jod in KJ_3-Lösung.

cm Ausschlag korrigiert für Wärmeaustausch	Gelöstes Jod g-Atome	kcal/g-Atome
−6·53	0·014925 − 0·007673 = 0·007252	−0·480
−6·95	0·015996 − 0·008143 = 0·007853	−0·471
		Mittel: $-0·47_6 \pm 0·006$

Tabelle 6. Eichungen zur Bestimmung der Bildungswärme von *AgJ*.

cm Ausschlag korrigiert für Wärmeaustausch	cal, durch elektrische Heizung zugeführt	cal/cm
a) 31·30	143·49	$4·58_4$
31·20	142·92	$4·60_2$
30·84	142·04	$4·60_5$
30·77	141·35	$4·59_8$
30·81	141·35	$4·58_8$
		Mittel: $4·59_5 \pm 0·004$
b) 31·88	145·92	$4·57_7$
31·90	145·68	$4·56_7$
31·88	145·68	$4·57_0$
		Mittel: $4·57_1 \pm 0·003$

Tabelle 7. Bildungswärme von *AgJ*.
$[Ag] + [J] = [AgJ]$ bei etwa 19° und konstantem Druck.

cm Ausschlag korrigiert für Wärme-austausch	Ent-wickelte cal	Gebildetes $[AgJ]$ in Molen	kcal/Mol un-korrigiert	kcal/Mol korrigiert für Lösungs-wärme
a) 31·30	$143·8_2$	0·009067	15·86	15·38
32·60	$149·8_0$	0·009440	15·87	15·39
31·67	$145·5_2$	0·009231	15·76	15·28
30·17	$138·6_3$	0·008754	15·84	15·36
30·08	$138·2_2$	0·008782	15·74	15·26
b) 27·86	$127·3_5$	0·008023	15·87	15·39
28·51	$130·3_2$	0·008233	15·83	15·35
				Mittel: $15·3_4 \pm 0·03$[1])

[1]) Mit Einrechnung der Unsicherheit der Eichwerte.

fikation des Silbers („Haarsilber") hingewiesen wird, die einen etwas anderen Energieinhalt besitzt als das gewöhnliche Silber. Unser Silber war jedenfalls kein Haarsilber.

Herr Schmahl war so freundlich, uns etwas Haarsilber zu übersenden. Wir versuchten die Differenz des Energieinhaltes gegen gewöhnliches Silber durch Bromieren und Jodieren festzustellen, was aber nicht gelang: die Oberflächenentwicklung war zu gering, die Geschwindigkeit der Bromaufnahme nur $^1/_{11}$ von der bei unseren Versuchen obwaltenden. Die Feststellung der aufgenommenen Halogenmenge war namentlich beim Jodieren schwierig, da es sich um eine kleine Differenz zwischen zwei Titrationen handelte. Die Bildungswärmen (d. h. die Quotienten aus zwei kleinen Zahlen) waren nicht so genau zu bestimmen, daß etwas über den Energieinhalt ausgesagt werden kann.

Bücherschau.

van Laar, D. J. J., Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme. Groningen und Batavia: P. Noordhoff N.V. 1936. 12.— fl., geb. 13.50 fl. 20.— RM., geb. 22.50 RM.

Gerade 30 Jahre sind es her, daß VAN LAAR zum ersten Male zusammenfassend seine mittels des thermodynamischen Potentials gewonnenen Ergebnisse in der Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische in seinen „Sechs Vorträgen" (Vieweg 1906) niederlegte.

Es war damals wie eine Befreiung, daß sich auf Grund der VAN LAARschen Gedankengänge nun auch die konzentrierten Systeme übersehen ließen, ohne daß man auf sie die für ideale Grenzfälle abgeleiteten Gesetze unter Anbringung von allerhand Korrekturen zu übertragen gezwungen war und den „Ausschweifungen der verdünnten Schule", wie VAN LAAR sagte, die sich z. B. namentlich in der von VAN 'T HOFF gar nicht gedachten Gleichsetzung des Gasdruckes und osmotischen Druckes äußerte, sachlich entgegengetreten wurde.

Wie willkommen waren VAN LAARS' „Sechs Vorträge" unserem Grazer Physiker, der stets meinte, es sei irreführend von osmotischem Druck zu sprechen, richtiger wäre osmotischer „Saug".

Und heute liegt vor uns ein Lehr- und Nachschlagebuch, über die Behandlung der in Frage stehender Probleme mittels des thermodynamischen Potentials, das Lebenswerk von VAN LAAR, von Meisterhand aufgebaut.

Man mag vor allem auch dem Verlag Dank wissen, daß er diesem vielleicht wenig lukrativen Werk den Umfang geben ließ, der es dem Leser ermöglicht, schrittweise den an sich nicht leichten Gedankengängen VAN LAAR zu folgen.

In dem Bestreben VAN LAARS, den Leser von Grund auf in seine Gedankengänge einzuführen, gliedert sich das Buch in zwei Hauptteile. Der erste, dem Umfang nach kleinere, behandelt das Verhalten einheitlicher Stoffe, wobei im ersten Kapitel die Zustandsgleichung mit besonderer Berücksichtigung von Druck- und Temperaturabhängigkeit der VAN DER WAALSschen Konstanten, im zweiten die thermodynamischen Größen einheitlicher Stoffe und im dritten die heterogenen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Phasen einheitlicher Stoffe, im besonderen die Dampfdruck-, die Sublimationskurve, die Schmelzlinie und die gerade Mittellinie abgehandelt werden.

Im zweiten umfangreicheren Teil, den binären Gemischen gewidmet, wird unter anderen im ersten Kapitel die Ableitung des thermodynamischen Potentials binärer Flüssigkeitsgemische und im weiteren der totalen und differentiellen Mischungswärmen durchgeführt, wobei schließlich für normales Verhalten normaler Komponenten, als Hilfspostulat die BERTHELOTsche Beziehung der VAN DER WAALSschen Konstanten $a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$ eingeführt wird. Das zweite Kapitel gibt die Gleichgewichtsbedingungen und Beispiele im Sinne der GIBBSschen Phasenlehre, das dritte Kapitel bringt Gleichgewichte in homogener Gas- und flüssiger Phase (190) an Hand einiger Beispiele (Dissoziation- bzw. Assoziationserscheinungen). Im vierten Kapitel, wo wegen der besseren Übereinstimmung von Titel und Inhalt, und um

so Unklarheiten zu vermeiden, eine andere Titelfassung erwünscht wäre, wird zunächst der Fall beschränkt mischbarer Flüssigkeitsgemische und sinngemäß anschließend der Teilungssatz erörtert, dem dann die Diskussion des osmotischen Druckes in oben erwähntem Sinne und die Behandlung der Fragen bei Elektrolytlösungen folgt. Das fünfte Kapitel (257 bis 289) ist dem Gleichgewicht zwischen einer binären flüssigen und einer binären Dampfphase, also den binären Dampfdruckkurven (Gas- und Flüssigkeitskurve), das sechste Kapitel den Gleichgewichten flüssig—fest und den Schmelzlinien bei Abscheidung der reinen Komponenten bzw. Mischkristalle bis zur völligen Löslichkeit im festen Zustand, gewidmet, während das siebente Kapitel (315 bis 367) den gleichzeitigen Fall der Bildung von Verbindungen einschließt, wobei dann die gesamten Gleichgewichtsverhältnisse mittels des thermodynamischen Potentials abgeleitet werden.

Beim Durchblättern des Buches muß man sich bewundernd freuen, welche Fülle von allgemeinen Gesetzen van Laar uns abgeleitet hat, deren Extrapolation auf das Gebiet der verdünndesten Systeme zu jenen Idealgesetzen führt, die, wie van Laar sagt, in der Urzeit der physikalischen Chemie, eben für diese Grenzzustände abgeleitet wurde. Natürlich stellt die Zeit der thermodynamischen Periode nur eine weitere Entwicklungsstufe dar und keine Endlösung. Ältere und neuere Quantentheorie sowie Wellenmechanik bringen uns eine nähere Erkenntnis vom inneren Aufbau der Atome und Moleküle. Wir haben gelernt, die van der Waalsschen Kräfte, innermolekulare wie zwischenmolekulare, in Teilglieder (Dispersions-, Dipol-, Induktions- und Resonanzabstoßungseffekt) zu zerlegen, die zum Teil verschiedene Vorzeichen haben und die von Stoff zu Stoff je nach der Konstitution verschiedene Werte annehmen und in verschiedenen binären Gemischen je nach der Natur der Komponenten in dem verschiedensten Maße sich betätigen. Sie summieren sich in ihrer Wirkung dann zu Werten der Mischungswärmen und damit „zum Beeinflussungsfaktor". Dieser ist für die thermodynamische Behandlung wichtig, sagt aber nichts aus über die einzelnen Teilglieder der van der Waalsschen Wirkung zwischen Molekülen eines Stoffes oder denen verschiedener Stoffe. In diesem Sinne darf die obengenannte Berthelotsche Beziehung eben nur als willkürlich gewählte Definition für das normale Verhalten normaler Stoffe gewertet werden, ohne daß damit eine Grenze zwischen Valenzwirkung und Fehlen einer solchen gezogen wird. Es sind eben auch die van der Waalsschen Kräfte eine Valenzbetätigung. Und man darf den Leuten der verdünnten Schule deshalb ihre Sucht, alle Abweichungen von den idealen Gesetzen im konzentrierten System auf Valenzwirkung zurückzuführen, nicht so schwer anrechnen, ebensowenig, wie man die Einführung des Aktivitätskoeffizienten monieren darf, wenn er definitionsgemäß als Reduktionsfaktor zur Herstellung der Gültigkeit des idealen Grenzgesetzes der Massenwirkung verwendet wird.

Dies wird namentlich bei Elektrolytgleichgewichten nötig, wo man mit einfachen Korrektionsgliedern unter Zugrundelegung der gegenseitigen Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten den Kern des Problems nicht erfassen kann, und wo die gegenseitige Feldwirkung der Ionen, wegen der ganz hohen Reichweite, durch die Lösungsmittelmoleküle auch in verdünnten Lösungen nicht ganz abgeschirmt wird.

Deshalb dürfen wir auch nicht zu sehr mit dem Begriff der Ionenwolke Debyes ins Gericht gehen, der in seiner Anwendung zur Erklärung experimentell erhärteter

Tatsachen geführt hat (z. B. DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt). Ist ja doch VAN LAAR selbst der Ansicht, daß Ionen Kräfte ausüben, die nicht in den Rahmen der VAN DER WAALSschen Kräfte fallen.

Alle diese letztgemachten Bemerkungen entstammen nur dem Bedauern, daß wir in der Erkenntnis und Differenzierung der VAN DER WAALSschen Valenzkräfte noch nicht so weit sind, daß sie einem Meister, wie VAN LAAR auf dem Gebiete der thermodynamischen Behandlung, die Grundlage böten, zu versuchen, im Sinne dieser Erkenntnis eine Feinstruktur seiner Formeln für konzentrierte Systeme aufzufinden. Wird so etwas in absehbarer Zeit möglich sein? Wir müssen den Willen für diese Hoffnung haben.

Jedenfalls wird aber vorliegendes Buch als wundervoll ausgearbeitete und belegte Grundlage für alle anderen Arbeiten der Zukunft dienen, die wir VAN LAAR danken müssen. *R. Kremann.*

Swietoslawski, W., Ebulliometrie. Krakau: Verlag der jagellonischen Universität 1936. X, 196 S. 52 Abb. im Text, Tabellen. 18×25·5 cm.

Das Buch stellt eine gedrängte Übersicht über die apparativen, methodischen und zahlenmäßigen Ergebnisse der Arbeiten dar, die der Verfasser in mehr als zehnjähriger zielbewußter Arbeit zusammen mit einer großen Anzahl von Mitarbeitern — 41 Namen sind einleitend dankend erwähnt — gewonnen hat. Mit Recht betont er, daß er beim Beginn dieser Untersuchungen, 1924, ebenso wie wohl heute jeder noch nicht eingeweihte Leser, kaum erwarten konnte, welche Fülle von Anwendungsmöglichkeiten der neuen Erfahrungen erreicht wurden, die er hinsichtlich der Bestimmung des Siedepunktes und seiner Erhöhung bei Flüssigkeiten und Lösungen gewonnen hat. Schon der einfachste Apparat „nach SWIETOSLAWSKI“ zur Ermittelung der Molekulargewichte gelöster Stoffe hat in zahlreichen physikalisch-chemischen Übungen und in der Praxis so Anklang gefunden, daß selbst ein so bewährter Apparat wie der von BECKMANN verdrängt werden konnte. Es ist doch ein Erfolg, wenn man bei der Bestimmung von Siedepunkten wegen der Genauigkeit des Apparates schon darauf zu achten hat, daß seine Aufstellung nicht versehentlich um Manneshöhe verändert wird! Darüber hinaus aber gehen die zweifellos zum Teil auch weitere Kreise interessierenden neueren Fortschritte dieser Schule. Von den in 80 Paragraphen mitgeteilten Verwendungsmöglichkeiten dieser Methodik seien nur erwähnt: Druckmessungen auf 0·03 mm genau, Vergleich von Thermometern, Untersuchungen von reinen Flüssigkeiten, Prüfung auf geringe Unreinheiten, insbesondere der heute immer wichtiger werdenden physikalisch-chemisch reinen Standard-Stoffe, Untersuchungen von chemischen Gleichgewichten, ferner der Löslichkeit fester Stoffe und der Adsorption gelöster Stoffe an festen Wänden. Andere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich bei der Feststellung der Mischungsgrenzen binärer und ternärer Systeme. Auch die Bestimmung von Siedepunkten unter verändertem, besonders erhöhtem Druck wird geschildert. Naheliegend ist es, daß sich aus den reichen Erfahrungen auch eine wirklich nette Apparatur zur genauen Untersuchung der stofflichen Veränderungen in den einzelnen Stufen der fraktionierten Destillation und Dephlegmation ergab.

Es ist wohl nicht zu viel erwartet, wenn man annimmt, daß sich diese englisch geschriebene Monographie im Laboratorium und in der Technik den Interessenten an der Ebulliometrie als sehr wertvolles Hilfsmittel erweisen wird. *E. Lange.*

MacDougall, F. H., Physical Chemistry. New York: The Macmillan Company 1936. VII, 721 S. 97 Abb. im Text, 130 Tabellen. 22 × 14·5 cm. Geb. 4.— Dollar.

Eine interessante Neuerscheinung! Sogar für deutsche Studenten, wenn sie für wenig Geld eine neuzeitliche, gute Einführung in die physikalische Chemie haben wollen, die ihnen zugleich die so notwendigen Kenntnisse in englischer Sprache frühzeitig im Studium vermittelt!

Zunächst die Gliederung, die sich dem immer deutlicher herauskristallisierenden Ideallehrbuch in physikalischer Chemie — allgemeine Energetik, Stofflich-Energetisches an Hand der Bau- und Umwandlungsstufen der Materie: Elementarteilchen, Kern, Atom, Molekel, Einzelphase, Mehrphasensystem — mehr nähert, als es die nach deutschen Begriffen verhältnismäßig wenig ausführlichen Kapitelüberschriften des Inhaltsverzeichnisses erkennen lassen. I. Einführung, Atomtheorie. II. Energie und der I. Hauptsatz. III. Gaszustand. IV. Flüssiger Zustand. V. Fester Zustand. VI. Struktur der Atome (Elementarteilchen, Kerne, Atomspektren). VII. Struktur der Atome (Strahlung, BOHRS Modell, Radioaktivität, periodisches System). VIII. Physikalische Eigenschaften und Molekelkonstitution. IX. I. Hauptsatz der Thermodynamik. X. Lösungen. XI. Elektrolytlösungen. XII. Thermochemie. XIII. Gleichgewichte. XIV. Heterogene Gleichgewichte und Phasenregel. XV. Chemische Kinetik. XVI. Elektrische Leitfähigkeit. XVII. Gleichgewichte von Ionensystemen. XVIII. Elektromotorische Kraft. XIX. Elektrolyse. XX. Photochemie. XXI. Kolloide.

Die Absicht des Verfassers (Vorwort) erstreckt sich auf frühzeitige Erörterung der Atomstruktur, um damit Molekel- und Phaseneigenschaften von vornherein leichter verständlich zu machen, ferner auf gründlichere Kenntnisse der Thermodynamik und ihrer Anwendungen, allerdings ausreichend verständlich! Ist das Buch doch außer für Lehrer, Forscher und Ingenieure auch für Biochemiker, Physiologen, Bakteriologen, Metallographen, Geologen gedacht. Diesem weiten Kreis entsprechend ist die Darstellung fast immer wirklich klar; grundsätzliche Fragen und schwierigere Gebiete werden geradezu wie in einer zusammenfassenden Übersicht oft erst qualitativ eingeleitet; das Ausführlichere, Quantitative kommt erst, sofern überhaupt nötig, wenn das Wesentliche schon einmal im ganzen dargestellt ist. Viele klare Ableitungen von Beispielen sowie, nach jedem Kapitel, eine Reihe von Rechenaufgaben vertiefen das vorausgehende Allgemeinere. Experimentelles, Wissenschaftsmethodisches und auch Geschichtliches — dies natürlich für amerikanische Leser gedacht — kommen nicht zu kurz. Kinetik und Gleichgewichte sind besonders gut dargestellt, einschließlich moderner Zweige. Auf lange mathematische Rechnungen wird zweckmäßig verzichtet, was z. B. der sehr guten Darstellung der DEBYEschen Theorie der Elektrolyte zugute kommt, wo vor allem auch die qualitativen Folgerungen erörtert werden.

Natürlich lassen sich auch Verbesserungsmöglichkeiten sehen. Ein Supraleiter leitet nicht nur 1000 mal besser. Bei den Phasengrenzenergien kommt, falls man dies nicht schon weiß, nicht klar zum Ausdruck, daß es auf festen Oberflächen spreitende, benetzende und nicht benetzende Flüssigkeiten mit den Netzwinkeln $\vartheta = 0$, $0 < \vartheta < 90°$ und $90° < \vartheta < 180°$ gibt. In Formel (1) S. 22 ist leider der Standpunkt bei Wärmezufuhr und Arbeitsabgabe eines Systems nicht einheitlich. Eigentümlich ist das Kapitel XVIII: Obgleich in den vorausgehenden Kapiteln mit

vollem Recht und Nutzen ausführlich vom „chemischen Potential μ" Gebrauch gemacht worden ist, wird stattdessen bei der ausführlichen Behandlung der elektrochemischen Potentialverhältnisse an Zwei- und Mehrphasensystemen, auf deren neuartige Behandlung der Verfasser nach dem Vorwort sogar besonderen Wert legt, für die hier maßgebende chemische Triebkraft ${}_A\mu_{\text{Ion}} - {}_B\mu_{\text{Ion}}$ eine neue Größe z. B. ${}_AE_B$ benutzt und als „elektromotorische Kraft" bezeichnet. Notwendigerweise kann dann die durch $\Delta\mu$ hervorgerufene elektrische Gegenkraft (das Galvanipotential $\Delta\varphi$) nicht auch noch, obgleich naheliegender, als elektromotorische Kraft bezeichnet werden. Diese und ähnliche Unklarheiten, die schon seit VAN LAARS Zeiten nicht mehr nötig wären, ziehen sich durch beide elektrochemische Kapitel XVIII und XIX. Dies ist um so bedauerlicher, als hier so ausführlich wie noch in keinem Lehrbuch der physikalischen Chemie mit Recht auf die Vollwertigkeit des Galvanipotentials Metall/Metall als Teil der EMK einer Kette hingewiesen wird, und auch sonst das elektrochemische Zweiphasensystem zum Teil in wirklich moderner Weise besprochen wird. Unnötig auch, daß in der Thermokraft der thermoelektrische Homogeneffekt übersehen worden ist. Der seinerzeit wirklich wertvoll gewesene NERNSTsche Lösungsdruck wird wohl in einer zweiten Auflage nicht mehr vorkommen. Desgleichen der Protonenradius 10^{-16} cm. Dagegen ließe sich die μ-Thermodynamik noch weitgehender verwerten, vor allem, wenn man die Vorteile der SCHOTTKYschen Thermodynamik (Reaktionslaufzahl λ, Grund- und Restreaktionen) mit berücksichtigt.

Ungeachtet dieser mehr als Vorschläge für die zweite Auflage aufzufassenden kritischen Bemerkungen kann dieses neue Lehrbuch als eine gediegene Neuschöpfung angesehen werden, aus der Schüler wie Lehrer viel Nutzen ziehen können.

E. Lange.

Rieche, A., Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. 72 Seiten. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart: Ferdinand Enke 1936. Geh. 6.20 RM.

Die vorliegende Monographie stellt eine Ergänzung und Erweiterung der vor 5 Jahren erschienenen Studie „Alkylperoxyde und Ozonide" desselben Verfassers dar. Ein einleitender Abschnitt über Herstellung und Eigenschaften dieser Körperklasse bringt in gedrängter Form nochmals das prinzipiell Wichtige aus der früheren Veröffentlichung, wobei zwei Tabellen über Typen und Bildungsweisen organischer Peroxyde auch dem Fernerstehenden das Eindringen in die Materie leicht machen. Der nächste und bei weitem umfangreichste Abschnitt behandelt Oxydationsvorgänge, bei denen Peroxyde Zwischen- oder Endstufen der Reaktion sind, unterteilt in Vorgänge von chemisch-technischer Bedeutung und biologische Oxydationsvorgänge. Der erste Teil enthält unter anderem die Autoxydationsprozesse an Aldehyden und Äthern, die technisch so ungemein wichtigen analogen Vorgänge an Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Fetten und Ölen, die Wirkung der Antioxydantien und Klopffeinde, die Farbstoff- und Faserschädigungen durch Licht. Überall sind neueste Anschauungen und Ergebnisse berücksichtigt, so z. B. bei der von RIECHE selbst experimentell bearbeiteten Ätherautoxydation und der Autoxydation ungesättigter Verbindungen, bei der bekanntlich neuerdings neben die Sauerstoffanlagerung an die Doppelbindung mehr und mehr die Sauerstoffeinlagerung in benachbarte reaktionsfähige CH_2-Gruppen tritt. Im zweiten, biologi-

schen Teil des zweiten Hauptabschnittes werden Photooxydation, Assimilation im Licht und enzymatischer Peroxydumsatz besprochen. In diesen Kapiteln findet sich manche wohl weniger glückliche Formulierung, doch liegt dies zum Teil an der heute noch problematischen Natur dieses so ungemein interessanten Arbeitsgebietes, auf dem häufig noch Hypothese gegen Hypothese steht und andererseits Literaturangaben selbst der letzten Jahre durch neueste experimentelle Befunde oft überholt erscheinen. Der dritte und letzte Hauptabschnitt behandelt die durch Peroxyde angeregten oder fortgeführten Reaktionen, darunter die Polymerisation von Vinylverbindungen, das Trocknen der Öle, die Peroxydvulkanisation des Kautschuks, alles Prozesse von gerade heute größtem technischem Interesse.

Das kleine Werk teilt mit seinem Vorgänger die flüssige und anregende Form der Darstellung. Bei dem geringen Umfang und der klaren Disposition lassen Inhaltsverzeichnis und Literaturübersicht das Fehlen eines Registers kaum als Mangel empfinden. *W. Franke.*

Oppenheimer, C., Einführung in die allgemeine Biochemie. Leiden: A. W. Sijthoffs Uitgeversmaatschapij N. V. 1936. 221 S.

Von dem im Jahre 1933 erschienenen Buche des Verfassers „Chemische Grundlagen der Lebensvorgänge“ sind die wesentlichen Teile übernommen worden. Erweitert wurden die Betrachtungen über die Grundlagen der allgemeinen Biochemie zugunsten eines breiteren Leserkreises. Begrüßenswert ist die Verarbeitung der in den letzten Jahren hinzugekommenen Forschungsergebnisse und die Klarstellung ihrer Bedeutung für das Gesamtbild der Lebensvorgänge. Als Einführung wird das Buch seinen Zweck erfüllen und „allen Anregungen geben, die sich in ihrem Berufe irgendwie für die Biochemie interessieren“. *F. Weygand.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von Otto Erbacher

„Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome“

Z. physikal. Chem. (A) 178 (Heft 1) S. 15—28 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 28 zwischen der 12. und 13. Zeile von oben muß es richtig heißen: „. . . wird eine immer größere Menge edlerer Ionen und eine immer kleinere Menge von Ionen des kompakten Metalls entladen.“

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 36. 1200.